



Fernando Emanuel Marques Ferreira

Licenciado em Engenharia de Materiais

**Produção e caracterização de materiais com
gradiente funcional a partir de ligas com
memória de forma**

Dissertação para obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Telmo Jorge Gomes dos Santos,
Professor Auxiliar, FCT/UNL

Co-orientador: Mestre João Pedro de Sousa Oliveira,
Mestre em Engenharia de Materiais , FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Dr. Rui Jorge Cordeiro Silva

Arguente: Prof. Dr. Alexandre José da Costa Velhinho

Vogal: Prof. Dr. Telmo Jorge Gomes dos Santos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2015

Produção e caracterização de materiais com gradiente funcional a partir de ligas com memória de forma

Copyright © Fernando Emanuel Marques Ferreira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador, o Professor Doutor Telmo Jorge Gomes dos Santos, por me ter acolhido sob a sua orientação, pelo apoio e ensinamentos, e por me ter dado acesso aos meios para que fosse possível realizar este trabalho. Em segundo lugar, ao meu co-orientador, o Mestre em Engenharia de Materiais João Pedro de Sousa Oliveira, por estar sempre presente e disponível para discutir resultados e novas ideias para enriquecer o trabalho realizado. A ambos, muito obrigado.

Gostaria também de expressar o meu enorme agradecimento ao Professor Doutor Francisco Manuel Braz Fernandes, por me ter cativado pelas ligas com memória de forma e tratamentos termo-mecânicos e me ter introduzido ao seu estudo e desenvolvimento durante o meu percurso académico. Por ter alimentado a minha vontade de desenvolver este trabalho e dar-lhe pernas para andar, pelo apoio, pelos ensinamentos, pela paciência infinita demonstrada com os constantes atrasos, pela calma... Obrigado Professor.

Ao Professor Doutor Rui Silva que despertou o meu interesse pela área da metalurgia numa fase inicial da minha formação em Engenharia de Materiais, e noutras adiante. Aos Professores Doutores Alexandre Velhinho, Rosa Miranda e Nuno Pedrosa pelos subseqüentes ensinamentos na área. Aos restantes Professores que acompanharam a minha formação, em particular aos do Departamento de Ciência dos Materiais. Um especial agradecimento ao Professor Doutor Guilherme António Rodrigues Lavareda, do Departamento de Ciência dos Materiais, e à Professora Doutora Ana Margarida Fernandes Ribeiro, do Departamento de Matemática. Ensinaaram-me o verdadeiro significado de ensinar! Obrigado!

À instituição que me formou, a FCT/UNL, ao Departamento de Ciência dos Materiais, ao CENIMAT pelos meios para toda a caracterização efetuada, ao Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial por ter fornecido os meios para realizar o trabalho experimental e ao financiamento do UNIDEMI sob o projeto UID/EMS/00667/2013. Aproveito também para agradecer ao Sr. Campos e ao Sr. Paulo do Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial por todo o apoio no manuseamento da maquinaria utilizada.

Um agradecimento especial ao Mestre em Engenharia Mecânica e Industrial Patrick Inácio. Pelo enorme apoio fornecido durante a montagem e execução experimental. Sem o seu

conhecimento não teria sido possível a execução experimental deste trabalho. Não sei quem apoiou quem sinceramente! Muito obrigado!

Quero agradecer também à Mestre em Engenharia de Materiais Andreia Lopes por todo o apoio na logística do laboratório; à Mestre em Engenharia de Materiais Patrícia Rodrigues pelo apoio com o *software* de análise de picos endiabrado e discussão de resultados; à Professora Doutora Andersan dos Santos Paula por me ter facultado as suas dissertações de mestrado e doutoramento e pela discussão de assuntos de carácter teórico muito úteis para este trabalho; e ao Professor Doutor João Lourenço do Departamento de Informática pela enorme ajuda com o *software* L^AT_EX e pela paciência!

Aos amigos mais próximos que me acompanharam em diferentes momentos do meu percurso académico: Joana Duarte, Alexandra Rodrigues, Alexandre Grüninger (o "Dono" da 203), Hélio Ferreira, Jorge Martinho, Joana Cardoso, Joana Figueira, André Vicente, Alexandre Bernardo, Bruno Fernandes, Iris Gouveia, João Nabais, António Magalhães, Luan Raposo, David Sousa, Mariana Oliveira, Susana Marques, Micaela Pereira, Paulo Gonçalves e Filipe Silvestre (espero não me estar a esquecer de ninguém... já é tarde!). Por todos os momentos de lazer, estudo, conversas importantes e dores de cabeça. Beijinhos e abraços e muito obrigado a todos mesmo! Foi uma temporada muito importante para mim.

À Rita Alves, pela companhia, pelo suporte, pelas palavras e gestos certos no momento certo, pela calma e boa energia, pela serenidade e mesmo pelo devaneio pontual!

Aos meus pais pelo apoio incondicional, pelo investimento na minha educação e formação, tanto profissional como intelectual, e por sete anos de propinas! Aos meus irmãos, Pedro, Olívia e Diana, pelas alegrias, e algumas dores de cabeça que também fazem parte. Amovos. À minha tia Isabel, pelas conversas, partilha e carinho sempre presentes. Obrigado!

RESUMO

O presente trabalho incidiu no estudo da possibilidade de se obter uma variação das propriedades funcionais numa liga de NiTi rica em Ni comercial a partir de um processo de tratamentos térmicos localizados por efeito de Joule. Para tal, foram tratados troços de fitas de NiTi sujeitas a diferentes tratamentos termo-mecânicos prévios, que foram posteriormente sujeitos a análise térmica por DSC (Differential Scanning Calorimetry) para se identificar a influência dos tratamentos térmicos nas temperaturas de transformação. As fitas foram também sujeitas a ciclos de deformação com utilização de um extensómetro para averiguar a influência de cada troço na deformação/recuperação globais. Estes estudos foram complementados por ensaios de resistividade elétrica, identificando-se as variações de resistividade nos diferentes troços, e por ensaios de DRX para complementar a análise térmica de modo a determinar as fases existentes nas fitas às diferentes temperaturas. Questões relacionadas com o processo e os seus diferentes parâmetros de operação foram também identificados e discutidas de modo a se poder adaptar e aperfeiçoar no futuro. Os resultados mostraram que este processo se adequa ao objetivo pretendido, com capacidade superior para se obter uma variação espacial das propriedades funcionais relativamente a outros métodos utilizados.

Palavras-chave: Tratamentos térmicos; Gradiente funcional; Efeito de Joule; NiTi.

ABSTRACT

A present work aims the study of the possibility to obtain a variation of the functional properties of a commercial Ni rich NiTi alloy using a process of localized thermal treatments by Joule effect. For that, NiTi strips previously subjected to different thermo-mechanical testes were heat treated in different sections then subjected to Differential Scanning Calorimetry analysis (DSC) in order to identify the influence of the heat treatments on the transformation temperatures. The strips were also subjected to deformation cycles using an extensometer to assess the influence of each strip section on the global deformation/recuperation. These studies were complemented by electrical resistivity measures, identifying its variation in the different sections annealed, and by X-Ray Diffraction to complement the thermal analysis in order to check which crystallographic phases were present at different temperatures. Issues related with the process and its different operation parameters were also identified and discussed in order to adapt and improve in the future. The results showed that this process suits the pretended objective, and has superior capacity to obtain a spatial variation of the functional properties of these materials comparatively to other methods currently used.

Keywords: Heat treatments; Functional gradient; Joule effect; NiTi.

ÍNDICE

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
Glossário	xix
1 Introdução	1
1.1 O Sistema Ni-Ti e a Transformação Martensítica	2
1.2 Efeito do Ciclo Termo-Mecânico na Transformação Martensítica das Ligas de NiTi	3
1.2.1 Deformação, Recuperação e Recristalização	4
1.2.2 Efeitos Microestruturais - Precipitação de Ni_4Ti_3	4
1.3 Gradiente Funcional em LMF	5
2 Materiais e Métodos	7
2.1 Material	7
2.2 Montagem Experimental	7
2.3 Processamento	8
2.4 Técnicas de Caracterização	9
2.4.1 Caracterização Térmica	9
2.4.2 Caracterização Elétrica a partir de uma Sonda de Quatro Pontos . .	9
2.4.3 Caracterização Mecânica	10
2.4.4 Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X (DRX)	10
3 Resultados e Discussão	11
3.1 Processamento Térmico Localizado	11
3.2 Caracterização Térmica	17
3.2.1 Material "As Received"(AR)	17
3.2.2 Influência dos Tratamentos Termo-Mecânicos	17
3.2.3 Tratamentos Térmicos com Corrente Elétrica	20
3.2.4 Rampas de Aquecimento	26
3.3 Caracterização Elétrica	28
3.4 Caracterização Mecânica	29

4 Conclusões e Perspetivas Futuras	33
Referências	35
A Processos	41
B Amostras	45
C Resultados	47
C.1 DSC	47
C.2 Caracterização Mecânica	48
C.3 Difração de Raios-X	48

LISTA DE FIGURAS

1.1	Diagrama de Fases do Sistema Ni-Ti. Adap. [15].	2
1.2	Representação da influência da temperatura e da tensão na fase e comportamento das ligas de NiTi. Adap. [19].	4
2.1	Representação esquemática da secção de tratamento da fita de NiTi, onde se evidencia a colocação dos termopares os testes referidos. Os indícios de T referem-se à distância em milímetros, a que estes se encontram do centro da amostra.	8
3.1	Curvas da temperatura e corrente em função do tempo para uma amostra tratada termicamente por efeito de Joule com o Processo 1.	12
3.2	Curvas da corrente e tensão aos terminais da secção de tratamento em função do tempo para uma amostra tratada termicamente por efeito de Joule com o Processo 1.	12
3.3	Curvas da temperatura em função do tempo para amostras tratada termicamente por efeito de Joule a diversas temperaturas com o Processo 1.	13
3.4	Curvas da temperatura em função do tempo para amostras tratada termicamente por efeito de Joule a diversas temperaturas com o Processo 2.	14
3.5	Curvas da corrente e tensão aos terminais da secção de tratamento em função do tempo para uma amostra tratada termicamente por efeito de Joule com o Processo 2.	14
3.6	Termografia e correspondente fotografia da região de tratamento térmico por efeito de Joule durante um ensaio.	14
3.7	Curvas da temperatura em função do tempo para amostras tratada termicamente por efeito de Joule a diversas temperaturas com o Processo 2.	15
3.8	Curvas da corrente e tensão aos terminais da secção de tratamento em função do tempo para uma amostra tratada termicamente por efeito de Joule com o Processo 2.	15
3.9	Variação da temperatura em função da corrente aplicada nos interior e exterior da secção tratada.	15
3.10	Variação da velocidade de arrefecimento em função do tempo de tratamento térmico por efeito de Joule.	16

3.11	Variação da velocidade de arrefecimento em função da temperatura do tratamento térmico por efeito de Joule.	16
3.12	Curvas de DSC das amostras AR+S(950,15) e AR+S(950,60)	17
3.13	Curvas de DSC de amostras envelhecidas no forno a 450 e 500 °C em diferentes condições.	19
3.14	Curvas de DSC de amostras envelhecidas no forno a 500 °C com diferentes níveis de deformação por laminagem a frio.	20
3.15	Variação de A_p para diferentes temperaturas de tratamento térmico em função do tempo de tratamento por efeito de Joule à amostra AR+S(950,60)	20
3.16	Variação de M_p para diferentes temperaturas de tratamento térmico em função do tempo de tratamento por efeito de Joule à amostra AR+S(950,60)	20
3.17	Variação das temperaturas de pico de transformação em função do tratamento térmico por efeito de Joule à amostra AR+S(950,60)	21
3.18	Curvas de DSC de amostras deformadas por laminagem sujeitas a tratamentos térmicos por efeito de Joule a diferentes temperaturas.	21
3.19	Curvas de DSC dos tratamentos térmicos à amostra AR+S(950,60)+L(33) que melhor descrevem a sua capacidade de obter um material com gradiente funcional.	22
3.20	Variação das temperaturas de pico de transformação em função do tratamento térmico por efeito de Joule à amostra AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)	23
3.21	Curvas de DSC da amostra AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30) sujeita a tratamentos térmicos por efeito de Joule a diferentes temperaturas.	23
3.22	Curvas de DSC da amostra AR+E(450,30) sujeita a tratamentos térmicos por efeito de Joule a diferentes temperaturas.	24
3.23	Variação das temperaturas de pico de transformação em função do tratamento térmico por efeito de Joule à amostra AR+E(450,30)	24
3.24	Curvas de DSC da amostra AR+E(450,30) sujeita a tratamentos térmicos por efeito de Joule a diferentes temperaturas.	25
3.25	Variação das temperaturas de pico de transformação em função do tratamento térmico por efeito de Joule à amostra AR+E(500,30)	25
3.26	Curvas de DSC da amostra AR+S(950,60)+L(20)+E(500,30) sujeita a tratamentos térmicos por efeito de Joule a diferentes temperaturas.	26
3.27	Variação das temperaturas de pico de transformação em função do tratamento térmico por efeito de Joule à amostra AR+S(950,60)+L(20)+E(500,30)	26
3.28	Curvas de DSC das rampas de aquecimento efetuadas às amostras AR , AR+S(950,60) , AR+S(950,60)+L(33) e AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)	27
3.29	Curvas de DSC das rampas de aquecimento efetuadas às amostras AR e AR+S(950,60)+L(33)	27
3.30	Curva de DSC da rampa de aquecimento efetuada à amostra AR+S(950,60)	27
3.31	Ensaio de resistividade elétrica efetuado por uma sonda de quatro pontos à amostra AR+E(450,30)+C(300,350,450,5)	29

3.32	Ensaio de resistividade elétrica efetuado por uma sonda de quatro pontos à amostra AR+E(500,30)+C(300,350,450,5)	29
3.33	Curvas de tensão-deformação do ensaio de tração efetuado às amostras AR , AR+S(950,60) e AR+S(950,15)	29
3.34	Curvas tensão-deformação de ensaios de ciclagem mecânica até 6 % efetuados às amostras AR+E(450) , AR+E(450)+C(300,350,5) e AR+E(450)+C(350,450,5)	30
3.35	Curvas tensão-deformação de ensaios de ciclagem mecânica até 6 % efetuados às amostras AR+E(500) , AR+E(500)+C(300,350,5) e AR+E(500)+C(350,450,5)	30
3.36	Curvas tensão-deformação obtidas através de ciclagem mecânica até 6 % de deformação à amostra AR+E(450,30)+C(300,350,400,450,5) com utilização de um extensômetro nos troços C(350,5) e C(450,5)	31
A.1	Representação esquemática da montagem experimental do Processo 1, utilizado nos tratamentos térmicos por efeito de Joule.	41
A.2	Representação esquemática da montagem experimental do Processo 2, utilizado nos tratamentos térmicos por efeito de Joule	42
A.3	Interface do sistema com o <i>software</i> LabView para o Processo 1	43
A.4	Interface do sistema com o <i>software</i> LabView para o Processo 2	43
C.1	Curvas do DSC efetuado à amostra AR	47
C.2	Curvas do DSC efetuado à amostra AR+S(950,60)+L(33)	47
C.3	Difratograma da amostra AR+S(950,15) efetuado a 25 °C.	48
C.4	Difratograma da amostra AR+S(950,60) efetuado a 25 °C.	49
C.5	Difratogramas em vista 3D do aquecimento da amostra AR de 25 a 440 °C.	49
C.6	Difratogramas em vista 3D do ciclo térmico de uma amostra AR+E(440)	50

LISTA DE TABELAS

2.1	Algumas propriedades físicas e mecânicas da liga de NiTi utilizada mais importantes para o trabalho desenvolvido [49].	7
3.1	Corrente e potência médias envolvidas no Processo 2 para as diferentes temperaturas de tratamentos térmicos (TT) por efeito de Joule.	14
3.2	Variação média da temperatura em função da corrente elétrica nos os diferentes pontos medidos.	16
3.3	Parâmetros da laminadora utilizada na laminagem a frio e correspondente Δ	18
B.1	Lista das amostras caracterizadas	45
C.1	Valores de tensão crítica e variação de tensão do patamar, para 6 % de deformação, das amostras AR+E(400,30) e AR+E(500,30) e subsequentes tratamentos por efeito de Joule.	48

GLOSSÁRIO

A_f - Temperatura de fim de transformação martensítica inversa.

A_i - Temperatura de início de transformação martensítica inversa.

A_p - Temperatura de pico de transformação martensítica inversa.

AR - Material no estado "como recebido" ("as received").

B19' - Martensite, estrutura de simetria monoclinica.

B2 - Austenite, estrutura de simetria cúbica.

CENIMAT - Centro de Investigação de Materiais da FCT/UNL.

DRX - Difração de Raios-X.

DSC - Calorimetria Diferencial de Varrimento (do inglês "Differential Scanning Calorimetry").

EMF - Efeito de memória de forma.

LMF - Ligas com memória de forma.

M_f - Temperatura de fim de transformação martensítica direta.

M_i - Temperatura de início de transformação martensítica direta.

M_p - Temperatura de pico de transformação martensítica direta.

Ni-Ti - Sistema binário níquel-titânio.

R - Fase-R, estrutura de simetria trigonal.

R_{pc} - Temperatura de pico de transformação em fase-R em arrefecimento.

R_{ph} - Temperatura de pico de transformação em fase-R em aquecimento.

SE - Superelasticidade.

UNIDEMI - Unidade de Pesquisa e Desenvolvimento do Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial da FCT/UNL.

1

INTRODUÇÃO

A necessidade de materiais cada vez mais leves e resistentes, que permitam simultaneamente cumprir requisitos estruturais rigorosos e funcionalidade adicional, como atuação mecânica ou sensorização, levou ao estudo e desenvolvimento de um ramo de materiais multifuncionais, classificados como materiais ativos (ou inteligentes), com a capacidade de gerar uma resposta mecânica quando sujeitos a um estímulo não-mecânico externo (de natureza térmica, elétrica, magnética, ótica, entre outros) [1]. Destes, as ligas com memória de forma (LMF) de níquel-titânio, ocupam um lugar de destaque apresentando a capacidade de recuperar deformações até cerca de 10 % [1], podendo gerar tensões até 900 MPa [2] e energias de atuação superiores a 10 MJ/m³ [1] e com a capacidade para efetuar mais de 10⁵ ciclos de atuação [2]. Estas propriedades excepcionais, aliadas a uma atuação silenciosa e biocompatibilidade, levaram à simplificação, miniaturização e redução de custo de muitos dispositivos atuadores [1, 3–6], podendo substituir sistemas hidráulicos e eletromecânicos complexos e/ou volumosos [7–13]. Contudo, as baixas frequências (da ordem da dezena de Hz [1, 7]), e os desafios inerentes ao estabelecimento de um bom controlo e estabilidade de atuação, no que diz respeito a temperaturas de transformação, tensões residuais e microplasticidade, limitam a sua aplicação.

As características estruturais associadas às LMF e às suas propriedades singulares serão evidenciadas nesta introdução, assim como o seu comportamento termo-mecânico e questões relacionadas com a alteração das suas propriedades funcionais. Além disso, serão revistos quais os modos de alteração dessas propriedades atualmente investigados, e de que forma a corrente elétrica pode ser utilizada no processamento de LMF com variação espacial de propriedades funcionais bem como as suas vantagens relativamente a outros métodos.

Este trabalho vem na continuação de estudos anteriores onde se pretendeu induzir um gradiente funcional em fitas de NiTi num forno, tendo-se verificado que este era ineficaz no controlo das temperaturas de tratamento térmico ao longo do material. Pretendeu-se portanto solucionar este problema através de um processo que permitisse um controlo

rigoroso e localizado dos diferentes tratamentos térmicos ao longo da extensão do material, tendo-se optado pelos tratamentos térmicos por efeito de Joule dadas as suas particularidades, evidenciadas mais adiante neste trabalho.

1.1 O Sistema Ni-Ti e a Transformação Martensítica

O sistema níquel-titânio (Ni-Ti) (Figura 1.1) apresenta um composto intermetálico – NiTi – que a baixa temperatura tem uma composição centrada em torno da composição equi-atômica (50 at.%Ni – 50 at.%Ti), e que apresenta neste domínio de composição dois mecanismos principais de transformação de fase – o efeito de memória de forma (EMF) e o efeito de superelasticidade (SE) – que ocorrem devido a uma transformação termoelástica reversível, no estado sólido e sem difusão, entre duas fases cristalográficas – martensite e austenite – denominada por transformação martensítica. A austenite, ou fase mãe, é a fase NiTi de alta temperatura e apresenta uma estrutura B2 de simetria cúbica, enquanto a martensite, de baixa temperatura, apresenta uma estrutura B19' de simetria monoclinica. Pode ainda ocorrer a formação de uma terceira fase de simetria trigonal designada por fase-R (R), que é uma distorção da rede cristalina da austenite (B2) antes da sua transformação em martensite (B19'), sendo que a transformação martensítica se pode dar numa só etapa ($B2 \rightleftharpoons B19'$) ou em duas etapas ($B2 \rightleftharpoons R \rightleftharpoons B19'$), podendo ser induzida por tensão ou termicamente. É a transformação de fase reversível austenite-martensite (transformação direta) e martensite-austenite (transformação inversa) que está na base do comportamento singular apresentado pelas LMF [1, 4, 14].

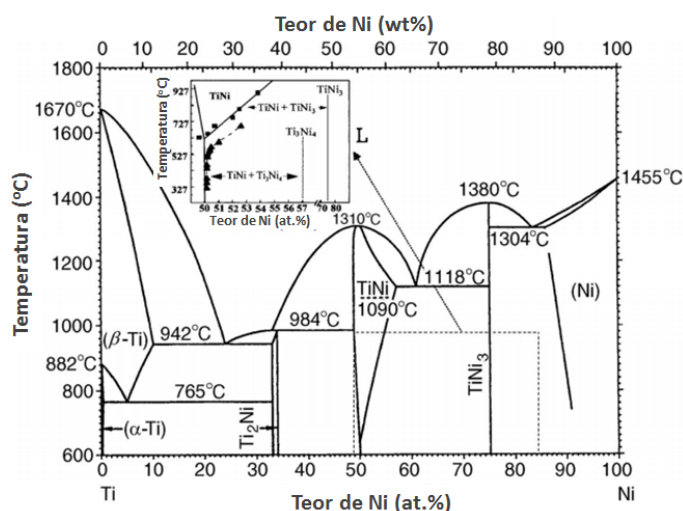


Figura 1.1: Diagrama de Fases do Sistema Ni-Ti. Adap. [15].

Na transformação martensítica, a fase-R representa um papel de destaque no que diz respeito à aplicação das ligas de NiTi em sistemas atuadores, pois apresenta uma histerese térmica e mecânica muito reduzida, responsável por uma elevada capacidade de resposta

a alterações de temperatura e elevada estabilidade funcional durante a ciclagem termo-mecânica [16, 17]. Esta fase intermédia pode ser induzida por diversos tratamentos termo-mecânicos, em particular através de tratamentos de envelhecimento após deformação a frio, sendo a formação do composto intermetálico Ni_4Ti_3 um dos principais responsáveis pela sua presença [4, 16].

As temperaturas de transformação das ligas de NiTi ricas em Ni, e consequentemente a transformação crítica para induzir a transformação martensítica, são extremamente dependentes da sua composição, pois estas apresentam uma variação do limite de solubilidade de Ni na matriz muito acentuado, comparativamente às ligas de NiTi ricas em Ti. Tal, deve-se à precipitação de compostos intermetálicos – Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 e Ni_3Ti – e consequente diminuição do teor de níquel na matriz. Deste modo, é possível um controlo das temperaturas de transformação através de tratamentos térmicos adequados [4] devendo-se ter em conta não só a temperatura e tempo do tratamento, mas todo o ciclo térmico ou termo-mecânico, pois parâmetros como velocidade de arrefecimento e aquecimento e nível de deformação a frio influenciam a cinética de precipitação destes compostos [18].

Apesar dos fenómenos de EMF e SE serem frequentemente discutidos separadamente, eles estão intimamente relacionados, estando apenas dependentes da temperatura e tensão de trabalho [1, 4, 14], como está evidenciado na Figura 1.2. A_i , A_f e M_i , M_f são, respetivamente, as temperaturas de início e fim da transformação inversa e de início e fim da transformação direta, e M_d é a temperatura a partir da qual a tensão mínima para induzir o escorregamento de deslocações é inferior à tensão mínima para induzir a transformação martensítica, ocorrendo então deformação irreversível. A reta da tensão crítica para induzir o escorregamento de deslocações pode ser alterada por tratamentos de envelhecimento e/ou deformação a frio, deslocando-a, respetivamente para tensões inferiores ou superiores e alterando deste modo as suas características funcionais, em particular, a janela de superelasticidade e M_d .

1.2 Efeito do Ciclo Termo-Mecânico na Transformação Martensítica das Ligas de NiTi

A história termo-mecânica das ligas de NiTi é um fator crucial a ter em conta no estudo das propriedades funcionais deste material. As condições dos tratamentos térmicos como a temperatura, tempo, carga aplicada, velocidade de arrefecimento, e o nível de deformação a frio ou a quente, são os fatores que mais influenciam os fenómenos de precipitação e a microestrutura das ligas de NiTi ricas em Ni [18, 20–27].

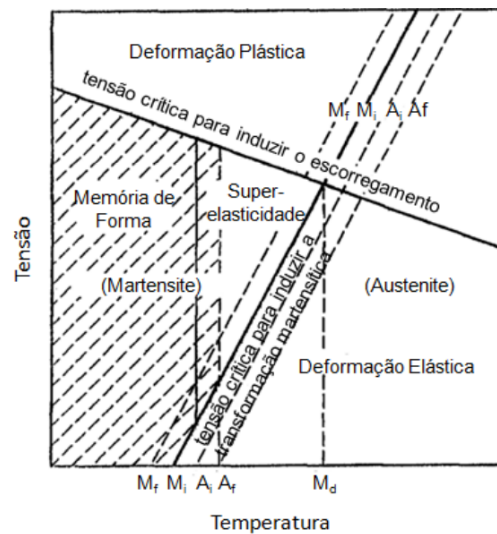


Figura 1.2: Representação da influência da temperatura e da tensão na fase e comportamento das ligas de NiTi. Adap. [19].

1.2.1 Deformação, Recuperação e Recristalização

Além das implicações de natureza mecânica da deformação a frio, como o aumento da resistência mecânica e da dureza, e diminuição da ductilidade, devido ao aumento da densidade de deslocações, observa-se também uma redução da recuperação por memória de forma e do patamar superelástico, devido à estabilização da martensite a mais altas temperaturas [27–31]. Contudo, a elevada densidade de defeitos e tensões internas presentes no material devido à deformação a frio, origina uma maior taxa de nucleação de Ni_4Ti_3 durante o tratamento térmico subsequente podendo induzir a formação de fase-R [22, 23, 26, 28]. Durante o tratamento de envelhecimento após a deformação a frio, numa primeira etapa de alterações estruturais, ocorre a recuperação que consiste num rearranjo da estrutura cristalina e consequente diminuição da densidade de deslocações. Posteriormente, dá-se início à etapa de recristalização onde ocorre a nucleação e crescimento dos novos grãos nas regiões de maior diferença de densidade de deslocações, normalmente na vizinhança dos grãos ou de outras partículas (p.e. óxidos). Quanto mais intensa tiver sido a deformação a frio, maior será a taxa de nucleação dos novos grãos e mais fino será o grão. Por outro lado, quanto menor a deformação, maior a temperatura necessária para que ocorra a recristalização [32].

1.2.2 Efeitos Microestruturais - Precipitação de Ni_4Ti_3

Como visto anteriormente, o aumento do teor de Ni presente matriz de NiTi tende a diminuir as temperaturas de transformação [4, 24] e, como é sugerido pelo diagrama de fases do sistema Ni-Ti, temperaturas de tratamento mais baixas refletem-se em menores teores de Ni na matriz. Contudo, é necessário ter em conta que, para tempos curtos, isto é, microestruturas longe do equilíbrio, a temperaturas mais elevadas a mobilidade atômica

é maior o que origina maior precipitação e consequentemente maior perda de Ni da matriz, para além de que o aumento da temperatura altera a estequiometria dos precipitados favorecendo também a perda de Ni da matriz. Além disso, a precipitação de Ni_4Ti_3 (precipitado formado até temperaturas de cerca de 650 °C [4]) afeta significativamente a microestrutura destas ligas e a transformação martensítica [20–25, 33].

A cinética de precipitação de Ni_4Ti_3 e a sua influência na microestrutura das ligas de NiTi ricas em Ni é muito dependente da temperatura e tempo de envelhecimento, de tensões externas ou internas que possam existir nas etapas de nucleação deste composto e do teor de Ni, pois esta define a sobressaturação dos grãos em Ni [20, 21, 23, 33]. A heterogeneidade microestrutural, no que diz respeito à localização, densidade e dimensão dos precipitados e distância entre eles, e heterogeneidade e teor de Ni na matriz, é responsável pelas diversas etapas que podem ocorrer durante a transformação martensítica, seja térmica ou mecanicamente ativada. Os campos de tensões criados pela precipitação de Ni_4Ti_3 , além de deslocarem as temperaturas de transformação para temperaturas superiores e aumentarem a diferença entre as temperaturas de início e fim de transformação, são também responsáveis pelo aumento da deformação residual e consequente diminuição da deformação recuperável [20, 21, 23, 25, 33].

1.3 Gradiente Funcional em LMF

Uma propriedade da transformação martensítica é o facto desta ter intervalos de temperaturas de transformação intrinsecamente baixos (normalmente inferiores a 10 °C [14, 34]) e a transformação induzida por tensão ocorrer frequentemente num único valor de tensão, observando-se um patamar superelástico característico destas ligas [14, 35]. Deste modo, quando o estímulo térmico ou mecânico atinge um dado valor crítico a transformação ocorre na totalidade, não permitindo uma transformação progressiva, originando portanto uma recuperação total de forma e/ou deformação praticamente instantânea e sem possibilidade de estados intermédios [14, 34–36]. Um modo de ultrapassar estas limitações passa pela conceção de atuadores de NiTi com variação espacial de propriedades funcionais, permitindo que a transformação martensítica ocorra para diferentes temperaturas ou tensões, conhecidas e controladas, ao longo do material, aumentando deste modo a controlabilidade dos dispositivos atuadores. Para tal, uma abordagem a ter conta passa pela alteração das propriedades funcionais por via do processamento diferenciado ao longo do material permitindo alterações microestruturais localizadas, pois, como visto anteriormente, estas têm um efeito muito significativo nas propriedades funcionais das LMF do sistema Ni-Ti. Uma das formas de se obter uma variação espacial das propriedades funcionais, estudada por diversos autores [34, 36–39], é através de tratamentos térmicos em fornos que permitam um gradiente de temperaturas entre os extremos do material, originando assim um gradiente funcional. Este método tem a particularidade de não permitir um controlo localizado e rigoroso sobre as propriedades funcionais localmente na extensão do

material. Outros métodos estudados envolvem tratamentos térmicos localizados, como o tratamento por laser [40], ou por efeito de Joule [41–44], e além destes, outros que não envolvem tratamentos térmicos mas variações das propriedades funcionais por variação de geometria de secção reta [45, 46].

A realização dos tratamentos térmicos por efeito de Joule compreende a aplicação de uma diferença de potencial numa dada secção do material (secção de tratamento), sendo que com a passagem de corrente proveniente ocorre aquecimento por efeito de Joule nessa região devido à sua resistência à passagem de corrente elétrica (resistividade elétrica). Controlando as condições de tratamento em diversas secções do material, controlam-se as propriedades funcionais ao longo da sua extensão. Deve-se ter em conta que as diferentes fases presentes no material apresentam valores de resistividade elétrica dispares [47] influenciando as condições de tratamento térmico.

Os tratamentos térmicos localizados por efeito de Joule apresentam diversas vantagens relativamente aos restantes métodos, não só no que diz respeito ao controlo das propriedades funcionais [41–44], como em termos de processamento, reduzindo potencialmente o seu tempo e custo: permitem um controlo exato da secção de tratamento, velocidades de aquecimento elevadas e capacidade para ciclos térmicos complexos (pois a variação da temperatura depende da corrente elétrica introduzida no sistema), versatilidade de dimensão e geometria das amostras, e capacidade de ser automatizado e adaptado a produção em grande escala.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será feita referência ao material utilizado na obtenção de um gradiente funcional, à montagem utilizada para o seu processamento, às diferentes fases do trabalho experimental e a todas as etapas de caracterização efetuadas.

2.1 Material

O material utilizado neste trabalho foi uma liga de NiTi comercial do tipo N da *Memory-Metalle GmbH* com uma secção transversal de 2,9x0,9 mm. Esta fita é considerada pelo fabricante uma liga superelástica *standard*, com cerca de 51at.% de Ni e com temperaturas de transformação inversa (A_f) entre -15 e 10 °C [48]. A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades físicas e mecânicas destas ligas mais relevantes para o trabalho desenvolvido.

Tabela 2.1: Algumas propriedades físicas e mecânicas da liga de NiTi utilizada mais importantes para o trabalho desenvolvido [49].

ρ	c	ρ_e	k [W/m°C]		E [GPa]		σ_c [MPa]	
[kg/m³]	[J/kg.K]	[Ω.m]	M	A	M	A	M	A
6,45x10 ³	322	5x10 ⁻⁷ -1,1x ⁻⁶	9	18	23-41	70-80	70-300	300-650

2.2 Montagem Experimental

Para efetuar os tratamentos térmicos por efeito de Joule, utilizou-se um circuito elétrico alimentado por uma bateria de 12 V e 1000 A (Processo 1), ou uma fonte de alimentação regulável de 0-30 V e 0-72 A da Keithley (Processo 2). A secção de tratamento da fita de NiTi tinha 2 cm de comprimento e estava delimitada por um encastramento de dois elétrodos de cobre, sendo a medição da temperatura efetuada por um termopar tipo-K colocado no centro da secção, como esquematizado na Figura 2.1. Para se obter um material com gradiente funcional efetuaram-se tratamentos em secções consecutivas das fitas de NiTi a diferentes temperaturas. O circuito utilizado, para além da fonte de alimentação e da resistência de prova, era constituído por elementos de medição de corrente, tensão e temperatura, sendo o controlo do sistema efetuado em ambiente LabView. O sistema

foi controlado por temperatura num sistema automatizado, adaptando-se deste modo a corrente à temperatura que se desejava atingir. Os esquemas dos circuitos utilizados, com a descrição de todos os seus elementos, incluindo a interface de controlo do processo no *software* LabView, encontram-se no Apêndice A. De modo a verificar se os tratamentos térmicos em secções consecutivas teriam a influência do tratamento efetuado na secção anterior, colocaram-se termopares nessas regiões a diferentes distâncias dos contactos de cobre. Fizeram-se também medições de temperatura a diferentes distâncias do centro da secção tratada para determinar o perfil de temperaturas em função da corrente elétrica (Figura 2.1), e obteve-se uma termografia da região de tratamento durante um ensaio com uma câmara termográfica Fluke Ti400. De realçar que, idealmente, a temperatura de tratamento devia ser uniforme em toda a extensão da secção de tratamento. Todos os equipamentos utilizados eram propriedade do UNIDEMI, unidade de pesquisa e desenvolvimento do Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial da FCT/UNL.

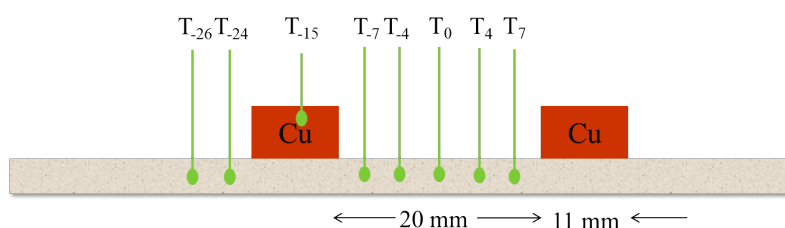


Figura 2.1: Representação esquemática da secção de tratamento da fita de NiTi, onde se evidencia a colocação dos termopares os testes referidos. Os índices de T referem-se à distância em milímetros, a que estes se encontram do centro da amostra.

2.3 Processamento

Antes das fitas de NiTi serem sujeitas aos tratamentos térmicos por efeito de Joule foram efetuados diversos tratamentos termo-mecânicos de modo a se poder averiguar também a sua influência nas temperaturas de transformação. Os tratamentos termo-mecânicos efetuados foram: Solubilização (S); Laminagem (L); e Envelhecimento (E), sendo as amostras sujeitas a diferentes sequências de operação. Algumas amostras foram laminadas e/ou envelhecidas e/ou sujeitas a tratamentos térmicos por efeito de Joule diretamente a partir do estado como recebido (denominado por AR). Os tratamentos de solubilização foram efetuados a 950 °C, durante 15 ou 60 minutos, e os tratamentos de envelhecimento a 350, 450 e 550 °C durante 30 ou 60 minutos num forno, seguido de têmpera em água. Com o processo de laminagem reduziu-se a espessura das fitas 20 e 33 %. Os tratamentos com corrente elétrica foram efetuados também a diversas temperaturas e tempos: 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 ou 600 °C, durante 1, 5, 10 ou 15 minutos, seguidos de têmpera em água. Na Tabela B.1, presente no Apêndice B, encontra-se a descrição das condições de todos os tratamentos termo-mecânicos efetuados.

Com o tratamento de solubilização pretende-se estabelecer um estado de referência de partida para os tratamentos termo-mecânicos subsequentes. Deste modo, dissolve-se qualquer precipitação presente no material no estado AR, para além de se eliminarem tensões de maquinagem e defeitos. Trataram-se amostras com tempos diferentes para comparação. A laminagem foi utilizada de modo a induzir na microestrutura um aumento significativo da densidade de defeitos, após o tratamento de solubilização, por forma a aumentar os locais de nucleação nos tratamentos subsequentes, tanto de envelhecimento no forno como nos tratamentos por efeito de Joule. Os envelhecimentos após a laminagem a frio têm por objetivo a recristalização do material, e consequentemente a obtenção de uma microestrutura de grão mais fino com maior número de locais para a ocorrência de nucleação dos compostos ricos em Ni nos tratamentos posteriores, bem como a indução da fase-R.

2.4 Técnicas de Caracterização

2.4.1 Caracterização Térmica

De modo a determinar a influência de todos os tratamentos termo-mecânicos a que as fitas de NiTi foram sujeitas nas temperaturas de transformação, efetuou-se análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varrimento, denominada por DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) em diversas amostras em várias fases do seu processamento. Os ensaios foram efetuados entre -150 °C, ou -100 °C, e 150 °C a 10 K/min, pois é nesta gama de temperaturas que por norma ocorrem as transformações de fase nestas ligas. As amostras para análise térmica das fitas tratadas por corrente elétrica foram retiradas do centro da secção de tratamento, no local onde se encontrava o termopar a adquirir os dados de temperatura.

Utilizou-se também a técnica de DSC para efetuar rampas de aquecimento a diversas amostras, simulando os tratamentos térmicos efetuados, de modo a averiguar que fenómenos (relaxação de tensões, recristalização, precipitação, entre outros) ocorriam nesse intervalo de temperaturas. Estes ensaios foram efetuados a 20 K/min entre a temperatura ambiente e 500 °C. A análise térmica foi realizada no equipamento DSC 204 F1 *Phoenix* da NETZSCH presente nas instalações do CENIMAT.

2.4.2 Caracterização Elétrica a partir de uma Sonda de Quatro Pontos

A caracterização elétrica foi efetuada varrendo o material com diferentes secções de tratamento por efeito de Joule, com recurso a uma sonda de quatro pontos com uma distância entre pontos de contacto de 0,635 mm. Uma vez que o material tem uma espessura de 0,9 mm, sendo superior mas da mesma ordem de grandeza da distância entre contactos da sonda, para o cálculo da resistividade elétrica utilizaram-se dois métodos: um considerando o material semi-infinito, i.e., com uma espessura (t) muito maior que a distância

entre pontos de contacto da sonda (d); e noutro considerando $t < d$. Informações adicionais acerca desta técnica encontram-se em [50].

2.4.3 Caracterização Mecânica

Algumas amostras foram sujeitas a ensaios de tração até à fratura e a três ciclos de deformação até 6 %. A velocidade de deformação em ambos os ensaios foi entre 0,5 e 2 mm/min. Analisou-se também a deformação e recuperação de cada troço na deformação total das fitas com recurso a um extensómetro. Esta caracterização teve por objetivo aferir acerca da influência dos tratamentos térmicos com corrente, efetuada aos diversos troços das fitas de NiTi, na transformação martensítica induzida por tensão. Os ensaios foram realizados no equipamento AUTOGRAPH SHIMADZU modelo AG500Kng, com uma célula de carga da SHIMADZU tipo SFL-50kN AG de 50 kN, presente nas instalações do CENIMAT.

2.4.4 Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X foi efetuada num difratómetro Bruker (ânodo XM18H, radiação de Cu-K α (1,5418 Å), 30 kV/100 mA, goniómetro D5000 e uma câmara TTK-450 da Anton Paar) com varrimento $\theta/2\theta$ convencional. Este equipamento está presente nas instalações do CENIMAT.

Esta técnica foi utilizada para determinar a evolução microestrutural, em termos de fases presentes, entre a temperatura ambiente e 440 °C em amostras no estado AR, e para determinar alterações de fase num ciclo térmico entre 100 e -160 °C a uma amostra previamente envelhecida a 440 °C, de modo a comparar com a análise térmica. Utilizou-se ainda esta técnica para determinar a influência do tratamento de solubilização em duas amostras sujeitas a um tratamentos térmico no forno a 950 °C durante 15 e 60 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados mais relevantes referentes ao processo e caracterização seguidos da respetiva análise e discussão. Os resultados não apresentados nesta secção encontram-se em anexo e estão devidamente referenciados. De modo a se estabelecer a identificação das amostras recorre-se à seguinte nomenclatura:

$$AR+S(T,t)+L(\%)+E(T,t)+C(T_1,T_2,T_3,...,t_1,t_2,t_3...)$$

em que **S**, **L**, **E** e **C** são, respetivamente, Solubilização, Laminagem, Envelhecimento e ensaios com Corrente. **T** e **t** referem-se, respetivamente, à Temperatura (em °C) e tempo (em minutos) de tratamento e os índices **1,2,3,...** aos diferentes troços tratados com corrente. A título de exemplo considere-se o caso de uma amostra solubilizada a 950 °C durante 60 minutos, laminada posteriormente a frio para uma redução de espessura de 33 %, seguidamente envelhecida a 450 °C durante 30 minutos e tratada por efeito de Joule a 300 °C durante 5 minutos após o envelhecimento. A nomenclatura atribuída a esta amostra seria: **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)+C(300,5)**.

3.1 Processamento Térmico Localizado

Neste capítulo serão analisados resultados relativamente às condições e parâmetros do processo, de modo a aferir quanto aos seus benefícios e limitações, e em que condições este método pode ser utilizado para elaborar tratamentos térmicos.

Como referido na descrição do Processo 1 no Apêndice A, a estabilização da temperatura foi obtida através de um sistema de controlo simples em anel fechado com recurso a um transistor colocado em série no circuito elétrico. Portanto, aquando da abertura do circuito elétrico ocorria uma decréscimo de temperatura que voltava a ser compensado quando este era novamente fechado. Tal provocou oscilações da temperatura em torno do valor desejado, tanto maiores quanto maior o tempo de resposta do sistema controlador de menor frequência de operação, que neste caso era o controlo da temperatura. Com efeito, as curvas de temperatura e corrente em função do tempo obtidas durante o ensaio, têm

o aspeto apresentado na Figura 3.1, que corresponde a uma das amostras tratadas com corrente elétrica a 300 °C durante 1 minuto. A Figura 3.2 apresenta a variação de corrente no circuito e da tensão aos terminais da secção de tratamento durante o ensaio por efeito de Joule à mesma amostra.

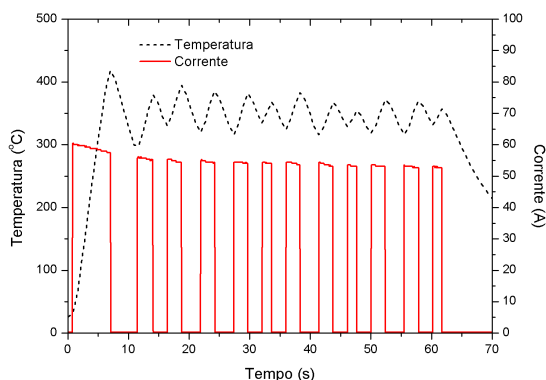


Figura 3.1: Curvas da temperatura e corrente em função do tempo para uma amostra tratada termicamente por efeito de Joule com o Processo 1.

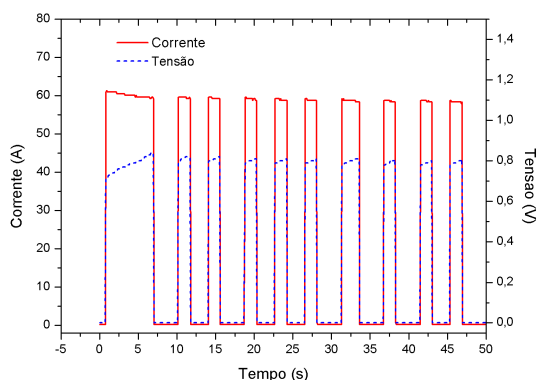


Figura 3.2: Curvas da corrente e tensão aos terminais da secção de tratamento em função do tempo para uma amostra tratada termicamente por efeito de Joule com o Processo 1.

Diversos acontecimentos podem ser observados na Figura 3.1. Em primeiro lugar há uma grande oscilação da temperatura numa fase inicial do tratamento ($t=10$ s), que acaba por decrescer até um máximo de cerca de 30-40 °C de amplitude durante o restante ensaio, mas que ainda assim se torna problemática no controlo de temperatura do tratamento térmico. Por outro lado a variação de corrente que ocorre durante o ensaio, relacionada com o aumento da resistividade tanto do material tratado como das resistências de Ti e aço colocadas em série devido ao aumento da temperatura. Este valor de corrente acaba por ser também afetado pela perda de capacidade da bateria ao fim de alguns ensaios ou para ensaios de longa duração, como os de 10 ou 15 minutos. Estes dois factos são comuns a todas as amostras, sendo que para temperaturas de tratamento superiores a amplitude de oscilação da temperatura é menor. Este facto é justificado por para temperaturas mais elevadas se estar mais próximo da temperatura de equilíbrio entre a potência inserida na amostra e a dissipada do sistema por condução e convecção.

A Figura 3.2 mostra que durante a etapa de aquecimento há uma diminuição da corrente, como observado anteriormente na Figura 3.1, e um aumento da tensão. A variação de corrente é da ordem dos 5% enquanto a variação de tensão chega a atingir os 20-25 %. Uma vez que a tensão é medida aos terminais da secção tratada com corrente elétrica, este aumento de potência dissipada na resistência de prova prende-se com aumento da sua resistividade elétrica devido ao aumento de temperatura. Em cada ciclo este acréscimo de tensão, e decréscimo de corrente, é observado embora em menor grau devido à menor duração e variação de temperatura. Apenas é possível uma análise qualitativa, ou seja, um análise em relação à variação relativa da potência, pois não foi possível obter valores

de tensão aos terminas do troço tratado fidedignos o suficiente para tecer comentários em relação aos valores absolutos de potência dissipada durante o ensaio por este processo (potência essa que gera o calor para o tratamento térmico).

De uma forma geral, as curvas da temperatura em função do tempo do ensaio para os tratamentos térmicos com o Processo 1, apresentam o aspeto das representadas na Figura 3.3. Nesta é possível observar as amplitudes de oscilação da temperatura para os diversos tratamentos térmicos com este processo.

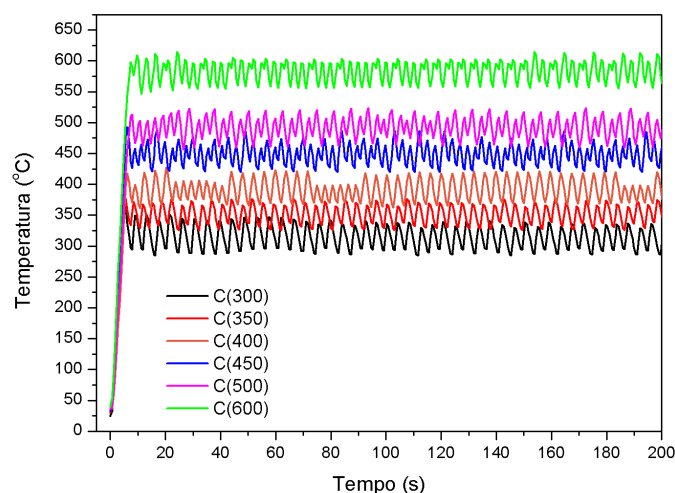


Figura 3.3: Curvas da temperatura em função do tempo para amostras tratada termicamente por efeito de Joule a diversas temperaturas com o Processo 1.

No método de processamento com a fonte de alimentação (Processo 2), cuja descrição se encontra no Apêndice A, as variações de corrente foram muito menos acentuadas, resultando em perfis de temperatura com amplitudes de oscilação inferiores a 5-10 °C após a estabilização. A Figura 3.4 apresenta a variação da temperatura em função do tempo durante o processamento de uma fita de NiTi por este processo, e a Figura 3.5 as curvas da temperatura e corrente em função do tempo para o processamento de uma fita a 300 °C. Observa-se, comparativamente às curvas do Processo 1 (Figura 3.3), um melhor controlo sobre o valor de corrente que em vez de oscilar entre um dado valor máximo e zero, oscila entre dois valores próximos e previamente estabelecidos. Na Tabela 3.1 estão representados os valores médios de corrente e potência envolvidos em ensaios com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

A Figura 3.6 mostra uma termografia, com a correspondente fotografia, da secção de tratamento por efeito de Joule, onde se identifica um gradiente de temperatura do centro para a periferia da secção tratada.

A Figura 3.7 mostra a variação da temperatura ao longo da região de tratamento, bem como nos contactos de cobre e regiões exteriores ao troço tratado termicamente, para diferentes temperaturas de tratamento. Estas medições foram realizadas pelo Processo

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

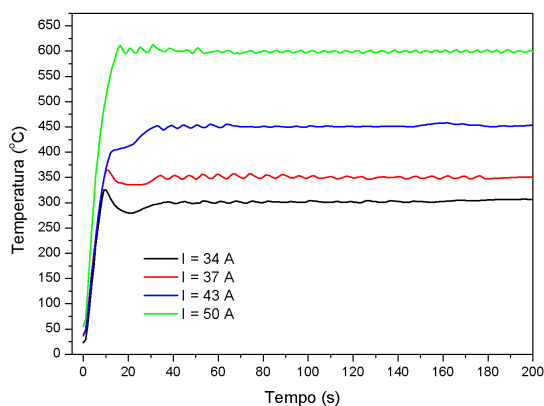


Figura 3.4: Curvas da temperatura em função do tempo para amostras tratada termicamente por efeito de Joule a diversas temperaturas com o Processo 2.

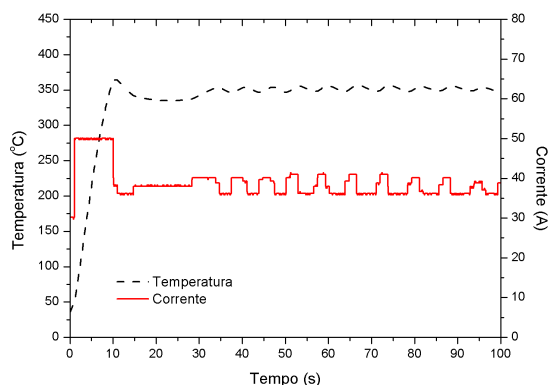


Figura 3.5: Curvas da corrente e tensão aos terminais da secção de tratamento em função do tempo para uma amostra tratada termicamente por efeito de Joule com o Processo 2.

Tabela 3.1: Corrente e potência médias envolvidas no Processo 2 para as diferentes temperaturas de tratamentos térmicos (TT) por efeito de Joule.

T(TT) [°C]	I_{med} [A]	P_{med} [W]
300	34	82
350	37	93
450	43	129
600	50	165

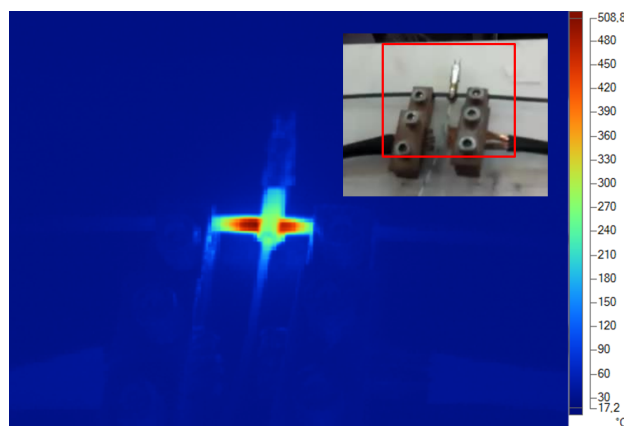


Figura 3.6: Termografia e correspondente fotografia da região de tratamento térmico por efeito de Joule durante um ensaio.

2 pelo que a temperatura de tratamento corresponde à temperatura a que o sistema estabiliza para uma determinada corrente elétrica I praticamente constante. A Figura 3.8 apresenta o gradiente de temperatura apenas ao longo da região de tratamento.

Observa-se pela Figura 3.7 que os contactos de cobre atingem uma temperatura máxima de cerca de 170 °C para o tratamento térmico de 600 °C, o que não é suficiente para provocar fenómenos de precipitação na região da fita de NiTi, e consequentemente alterar

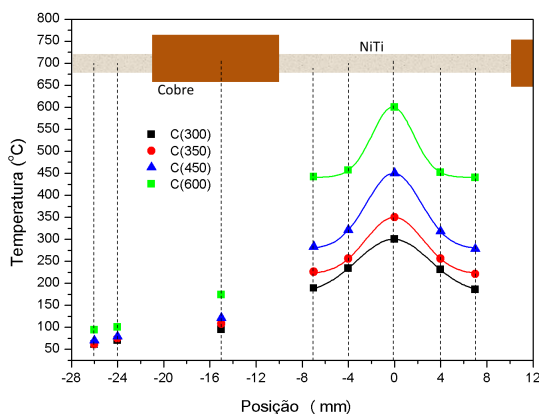


Figura 3.7: Curvas da temperatura em função do tempo para amostras tratada termicamente por efeito de Joule a diversas temperaturas com o Processo 2.

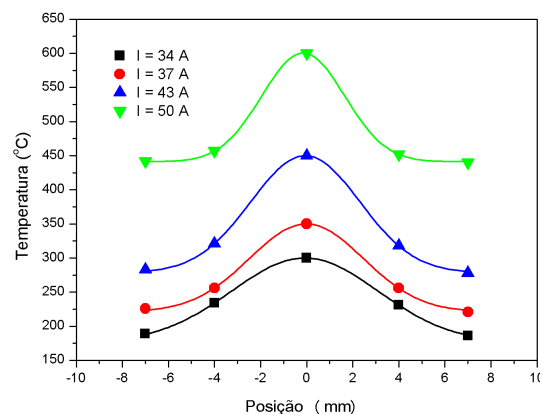


Figura 3.8: Curvas da corrente e tensão aos terminais da secção de tratamento em função do tempo para uma amostra tratada termicamente por efeito de Joule com o Processo 2.

significativamente as suas propriedades funcionais. E portanto a 3 e 5 mm do contacto ($x = -24$ mm e $x = -27$ mm) as temperaturas atingidas também não são responsáveis por fenómenos de precipitação. Relativamente à região de tratamento (-10 mm $< x < 10$ mm) a variação de temperaturas apresenta um perfil aproximado de uma função gaussiana com o pico de temperatura no centro. Tal é justificado pela perda de calor por condução para os contactos de cobre e restantes elementos condutores térmicos, como aliás já foi identificado por outros autores [44].

A Figura 3.9 apresenta a variação da temperatura em função da corrente aplicada em cada um dos locais de medição da temperatura, quer no interior quer no exterior da região tratada. Nesta realça-se a variação de declive dos segmentos entre diferentes valores de corrente, de modo a se perceber qual a evolução da temperatura na região de tratamento e nas regiões adjacentes. A Tabela 3.2 apresenta a variação média de temperatura com a corrente elétrica aplicada.

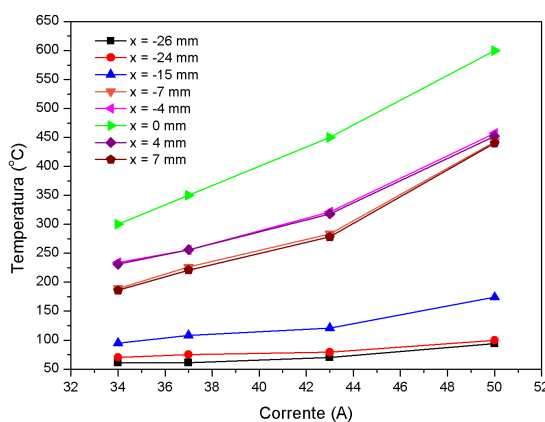


Figura 3.9: Variação da temperatura em função da corrente aplicada nos interior e exterior da secção tratada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 3.2: Variação média da temperatura em função da corrente elétrica nos os diferentes pontos medidos.

x [mm]	-26/-24	-15	-7/7	-4/4	0
Var _{med} [°C/A]	2	3	15	15	19

A evolução da temperatura no ponto central do troço de tratamento é aproximadamente linear e é a que apresenta a maior variação. A 4 e 7 mm do centro há um aumento do declive destas curvas mais abrupto entre 43 e 50 A, aproximando-se da variação de temperatura observada no ponto central. A variação de temperatura nos contactos de cobre e nas regiões exteriores são as mais baixas, inferiores a 3 °C/A.

A Figura 3.10 apresenta a velocidade de arrefecimento média em função do tempo dos tratamentos térmicos com corrente elétrica das diversas amostras, desde a temperatura do ensaio até 50 °C, e a Figura 3.11 mostra a velocidade de arrefecimento média em função da temperatura do ensaio nas mesmas condições. Na realidade a variação de temperatura em arrefecimento segue uma função exponencial [51]. A velocidade média serve unicamente para comparação das diferentes condições de tratamento.

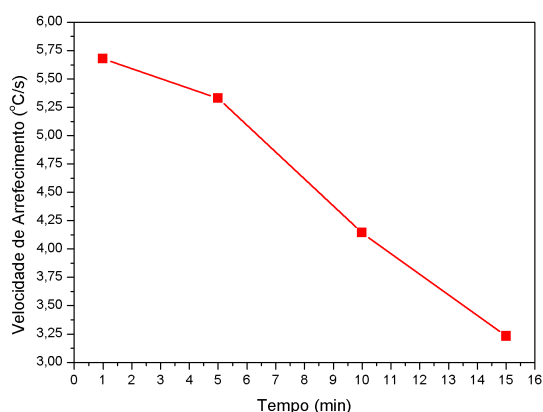


Figura 3.10: Variação da velocidade de arrefecimento em função do tempo de tratamento térmico por efeito de Joule.

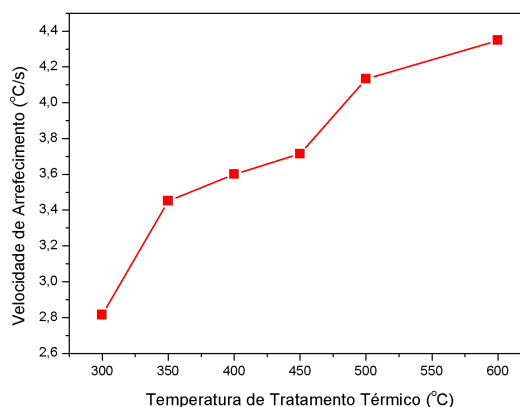


Figura 3.11: Variação da velocidade de arrefecimento em função da temperatura do tratamento térmico por efeito de Joule.

A curva da Figura 3.10 confirma para o que foi dito anteriormente sobre o escoamento de calor por condução pelos contactos e cabos de cobre do circuito. Após atingido o tempo de tratamento o circuito é aberto. O arrefecimento, ao ar, ocorre por convecção e condução pelos elementos adjacentes de cobre, bons condutores térmicos. Para tempos mais elevados de tratamento térmico o aquecimento destes componentes é mais significativo, originando menores gradientes térmicos entre estes e a amostra reduzindo deste modo a sua velocidade de arrefecimento [51]. A maior velocidade de arrefecimento nas amostras tratadas com corrente elétrica a temperaturas mais elevadas (Figura 3.11), está relacionada pelo mesmo tipo de princípio, tanto na perda de calor por condução como por convecção, pois ambas são proporcionais ao gradiente térmico [51].

3.2 Caracterização Térmica

Neste subcapítulo serão apresentados e discutidos os resultados da análise térmica em termos de temperaturas de transformação e fenômenos de recuperação e recristalização, ao material no estado AR e após as restantes etapas de tratamento termo-mecânico. Nos gráficos que mostram as temperaturas de transformação de cada amostra são apresentadas as temperaturas de pico de transformação inversa (A_p); pico de transformação direta (M_p); pico de transformação em fase-R em arrefecimento (R_{pc}); e pico de transformação em fase-R em aquecimento (R_{ph}).

3.2.1 Material "As Received"(AR)

Na amostra **AR** não ocorreram variações de energia durante o varrimento de temperaturas entre -150 e 150 °C por DSC (Figura C.1 do Apêndice C.1), implicando a não ocorrência de transformações de fase. Deste modo, conclui-se que o material se encontra encruado, sendo que a elevada densidade de deslocamentos impede a transformação martensítica. A caracterização por DRX a este material, presente no Apêndice C, corrobora a afirmação.

3.2.2 Influência dos Tratamentos Termo-Mecânicos

3.2.2.1 Solubilização

Com o tratamento de solubilização ocorre a relaxação de tensões e diminuição da densidade de defeitos, permitindo a transformação martensítica. A Figura 3.12 apresenta as curvas de DSC a duas amostras inicialmente no estado AR seguidos de tratamentos de solubilização a 950 °C durante 15 e 60 minutos.

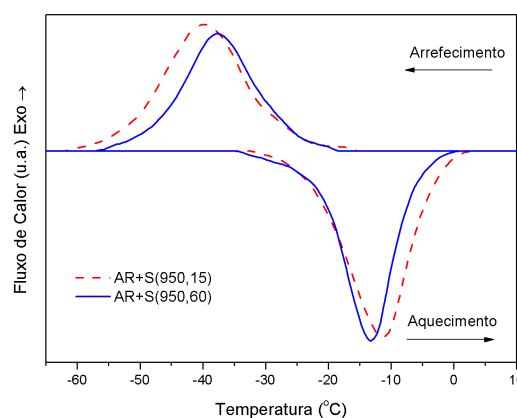


Figura 3.12: Curvas de DSC das amostras **AR+S(950,15)** e **AR+S(950,60)**.

Observa-se uma deslocação das temperaturas de transformação para menores temperaturas na amostra sujeita ao tratamento de solubilização durante 60 minutos em aquecimento, e um aumento em arrefecimento. Além disso, também se observa um maior espreadimento

dos picos de transformação na amostra **AR+S(950,60)**. Considerando-se que ocorrerá solubilização dos precipitados a esta temperatura em ambas as amostras, a variável tempo terá apenas efeito no crescimento de grão e na oxidação superficial. Devido à maior reatividade do Ti, a oxidação resulta num enriquecimento da matriz em Ni à superfície. Contudo, o ensaio de DSC analisa todo o volume da amostra, não podendo ser justificação para esta variação das temperaturas de transformação a variação do teor de Ni à superfície. O maior crescimento de grão que terá ocorrido na amostra **AR+S(950,60)** é possivelmente a justificação para o menor espraçamento dos picos de transformação desta amostra, pois a menor densidade de fronteiras de grão origina menos obstáculos à deslocação das interfaces facilitando, conseqüentemente, a transformação martensítica. O crescimento de grão nesta amostra tem também implicações de natureza mecânica que serão discutidas na Secção 3.4. Outras implicações microestruturais são também discutidas no Apêndice C.

3.2.2.2 Laminagem a Frio

O aumento da densidade de defeitos após a laminagem a frio origina, como espectável, um material encruado, com as interfaces bloqueadas impedindo deste modo a transformação martensítica. Assim, do mesmo modo que no material no estado **AR**, não são observadas quaisquer transformações de fase pela análise de DSC efetuada (Figura C.2 presente no Apêndice C.1). Uma questão importante relativamente à laminagem a frio prende-se com o grau de homogeneidade da deformação, que pode ter implicações diretas nas propriedades e microestrutura dos materiais laminados. A homogeneidade da deformação por um processo de laminagem pode ser definida por um parâmetro Δ que para produtos planos é dado por [52]:

$$\Delta = \frac{2-r}{2} \sqrt{\frac{h_0}{rR}} \quad (3.1)$$

Em que r é a fração de deformação, h_0 é a espessura do material a laminar e R é o raio dos cilindros de laminagem. Se Δ for inferior a 1, considera-se que a laminagem é homogênea. A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros da ferramenta de laminagem e a fração de deformação. Deste modo, Δ apresenta um valor de 0,2, para uma deformação de 33 %, e 0,3, para 20 % de deformação, considerando-se portanto que a deformação por laminagem foi homogênea.

Tabela 3.3: Parâmetros da laminadora utilizada na laminagem a frio e correspondente Δ

r	h_0 [mm]	R [mm]	Δ
0,2	0,9	36	0,3
0,3			0,2

3.2.2.3 Envelhecimento no Forno

O tratamento térmico de envelhecimento no forno demonstrou diferentes influência consoante os tratamentos termo-mecânicos sofridos anteriormente, temperatura e tempo de envelhecimento. A Figuras 3.13 mostra as curvas de DSC para diferentes amostras envelhecidas a 450 e 500 °C durante 30 minutos.

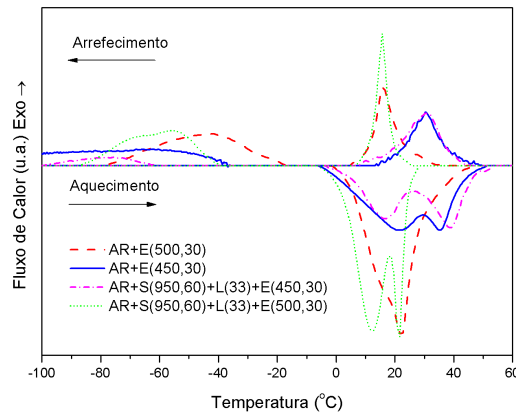


Figura 3.13: Curvas de DSC de amostras envelhecidas no forno a 450 e 500 °C em diferentes condições.

É possível observar a existência da fase-R após os envelhecimentos a 450 e 500 °C, tanto nas amostras no estado AR, como nas amostras sujeitas previamente a laminagem a frio. Este resultado era expectável, pois ambas as amostras se encontravam, antes do envelhecimento, suscetíveis à ocorrência de recristalização nesta gama de temperaturas, favorecendo a ocorrência desta fase intermédia da transformação martensítica. É de notar também que existem diferenças nas temperaturas de transformação consoante o envelhecimento é efetuado no material no estado AR, ou no material solubilizado e posteriormente laminado a frio com cerca de 33 % de redução de espessura. As amostras envelhecidas a 500 °C após solubilização e laminagem apresentam menores temperaturas de transformação. No caso das amostras envelhecidas a 450 °C esse facto não é tão evidente, contudo, em ambos os casos, existe uma menor sobreposição dos picos de transformação de martensite em fase-R e de fase-R em austenite. Além disso, observam-se maiores temperaturas de transformação nas amostras envelhecidas a 500 °C.

Analisando somente o efeito do nível de deformação por laminagem a frio nas temperaturas de transformação, conforme se observa na Figura 3.14, constata-se que o aumento da deformação origina uma diminuição de M_s para um mesmo tempo e temperatura de envelhecimento, mantendo-se as restantes temperaturas semelhantes. Contudo, na amostra com 33 % de redução de espessura, há um desdobramento do pico de transformação inversa em dois, mantendo-se, ainda assim, o valor de A_f . É possível observar também que, na transformação direta, o pico de transformação aparenta ser a sobreposição de dois picos (assinalado pela seta). Uma vez que a densidade de defeitos é mais elevada nas

fronteiras de grão, agravando-se após a laminagem, este facto pode dever-se à precipitação heterogênea que ocorre preferencialmente nestas regiões, empobrecendo as regiões exteriores dos grãos em Ni. Contudo, seria necessária análise microestrutural para esclarecer este resultado.

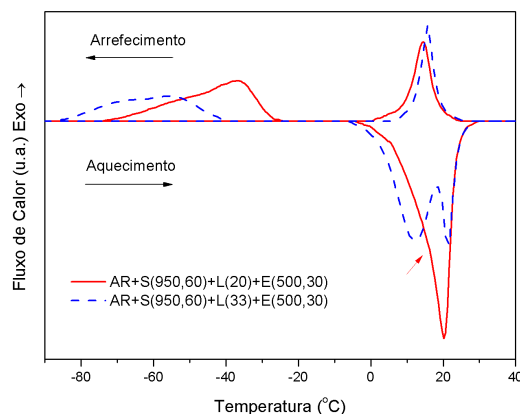


Figura 3.14: Curvas de DSC de amostras envelhecidas no forno a 500 °C com diferentes níveis de deformação por laminagem a frio.

3.2.3 Tratamentos Térmicos com Corrente Elétrica

3.2.3.1 Após Solubilização

As Figuras 3.15 e 3.16 apresentam, respetivamente, a variação de A_p e M_p em função do tempo de tratamento térmico com corrente elétrica após o tratamento de solubilização a 950 °C durante 60 minutos. Não há indícios da presença de fase-R durante a transformação martensítica. As temperaturas de transformação para $t=0$ minutos referem-se à amostra **AR+S(950,60)**, portanto sem tratamento com corrente elétrica.

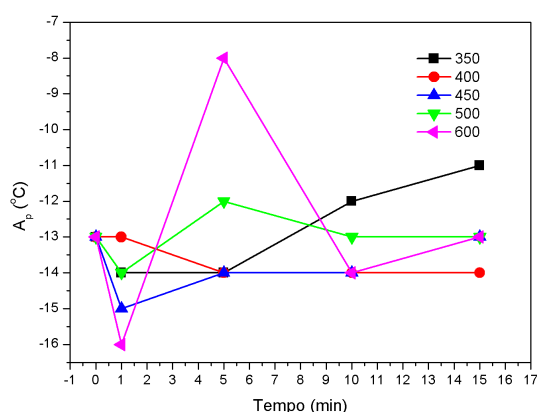


Figura 3.15: Variação de A_p para diferentes temperaturas de tratamento térmico em função do tempo de tratamento por efeito de Joule à amostra **AR+S(950,60)**.

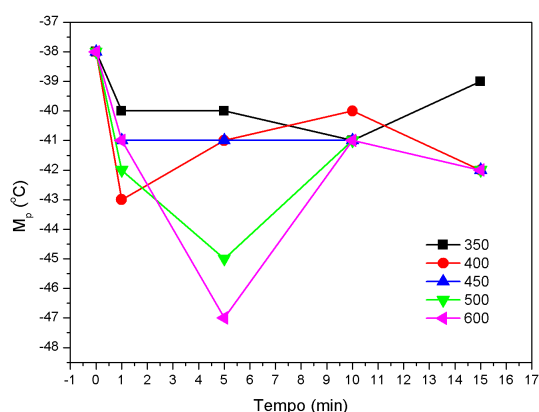


Figura 3.16: Variação de M_p para diferentes temperaturas de tratamento térmico em função do tempo de tratamento por efeito de Joule à amostra **AR+S(950,60)**.

As maiores diferenças de temperaturas de transformação entre temperaturas dos tratamentos térmicos ocorrem para 5 e 15 minutos. Em particular, aos 5 minutos de tratamento há uma grande variação nas temperaturas de transformação das amostras tratadas a 500 e 600 °C. Deste modo, resolveu-se efetuar os restantes tratamentos térmicos com corrente durante períodos de 5 minutos de modo a tentar obter a maior variação de temperaturas de transformação entre as diferentes temperaturas de tratamentos térmicos com corrente, maximizando um possível gradiente funcional. Observa-se claramente a capacidade de se obter um gradiente funcional alternando entre segmentos de 350 ou 600 °C durante 5 ou 10 minutos num material sujeito a tratamento de solubilização a 950 °C durante 60 minutos. Contudo, M_p encontra-se muito abaixo da temperatura ambiente e as histereses de transformação pico a pico ($A_p - M_p$) são de cerca de 40 °C, limitando deste modo a sua aplicação.

3.2.3.2 Após Laminagem a Frio

A Figura 3.17 apresenta a variação das temperaturas de transformação para amostras tratadas com corrente elétrica durante 5 minutos a diferentes temperaturas, após o tratamento de solubilização a 950 °C durante 60 minutos e redução de espessura de 33 % por laminagem a frio. As amostras **AR+S(950,60)+L(33)+C(300,5)** e **AR+S(950,60)+L(33)+C(350,5)** apresentaram a transformação martensítica em duas etapas, observando-se dois picos de transformação em arrefecimento e a sobreposição de picos em aquecimento. As curvas de DSC referentes a estas duas amostras encontram-se na Figura 3.18.

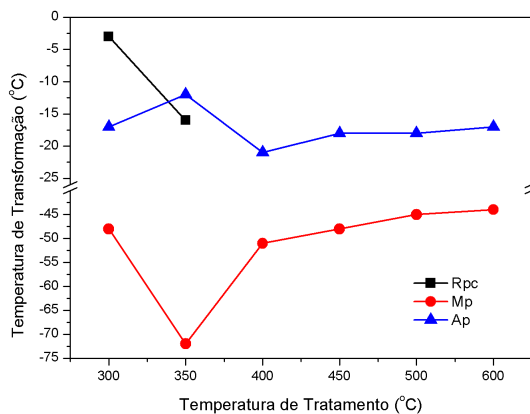


Figura 3.17: Variação das temperaturas de pico de transformação em função do tratamento térmico por efeito de Joule à amostra **AR+S(950,60)**.

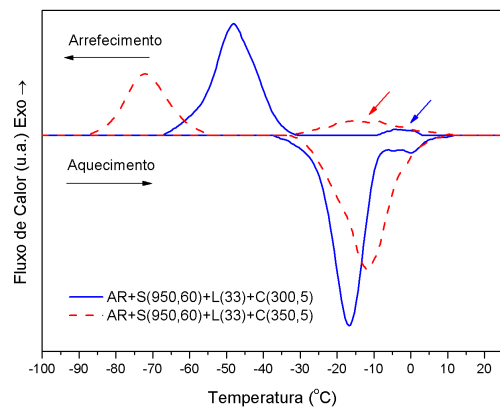


Figura 3.18: Curvas de DSC de amostras deflocadas por laminagem sujeitas a tratamentos térmicos por efeito de Joule a diferentes temperaturas.

Relativamente à Figura 3.17, é possível observar que nas secções tratadas por efeito de Joule que apresentam a transformação martensítica numa só etapa quanto maior M_p , maior A_p , e que estas temperaturas são crescentes com o aumento da temperatura do tratamento térmico, embora a variação seja pouco significativa. Este resultado é o expectável pelo fato de a temperaturas mais elevadas a mobilidade atómica ser mais elevada e os fenómenos

de precipitação ocorrerem com maior velocidade, precipitando mais Ni. Além disso, as secções que apresentaram a formação de fase-R têm maior variação das temperaturas de transformação. Observando a Figura 3.18, constata-se que o suposto pico correspondente à transformação de B2 em fase-R do tratamento de 300 °C está muito pouco definido e o do tratamento a 350 °C está muito espreado. Atribui-se o espreado, nada típico da transformação de B2 em fase-R, à ocorrência de transformação de B2 numa mistura de B19' e fase-R. A pouca definição do pico da amostra tratada a 300 °C é atribuída à formação de fase-R em muito pequena escala. Na realidade sabe-se que a recristalização propicia a formação de fase-R, e uma vez que a amostra foi laminada e é suscetível de ocorrer recristalização, pensa-se que esta tenha ocorrido em pequena escala dado o tempo e temperatura do tratamento térmico.

Apesar da pequena variação das temperaturas de transformação, é possível obter um material com gradiente funcional tratado com segmentos, por exemplo, de 350, 400 e 600 °C (Figura 3.19). Além disso, a histerese de transformação pico a pico ($A_p - M_p$) é de cerca de 30 °C (menor que nos tratamentos com corrente elétrica após solubilização a 950 °C durante 60 minutos), possibilitando uma resposta mais rápida do material numa aplicação em que se queira pôr em evidência o EMF.

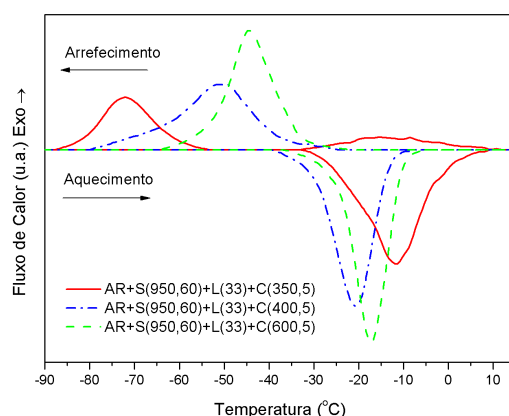


Figura 3.19: Curvas de DSC dos tratamentos térmicos à amostra **AR+S(950,60)+L(33)** que melhor descrevem a sua capacidade de obter um material com gradiente funcional.

3.2.3.3 Após Envelhecimento no Forno

A Figura 3.20 apresenta a variação das temperaturas de pico de transformação em amostras tratadas termicamente com corrente elétrica, previamente sujeitas a tratamento térmico de solubilização a 950 °C durante 60 minutos, laminação a frio com redução de espessura de 33 % e envelhecimento a 450 °C durante 30 minutos. As amostras **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)**, não sujeita a tratamento com corrente elétrica, e **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)+C(300,5)** apresentaram a transformação martensítica, direta e inversa, em duas etapas. A Figura 3.21 apresenta as curvas de DSC consideradas

as que melhor representam a capacidade dos tratamentos com corrente neste material produzirem um material com gradiente funcional. A temperatura de M_p da amostra **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)** não está representada no gráfico da Figura 3.20 porque a transformação não acaba dentro dos limites do ensaio de DSC (Figura 3.21), mas é inferior ao da amostra **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)+C(300,5)**.

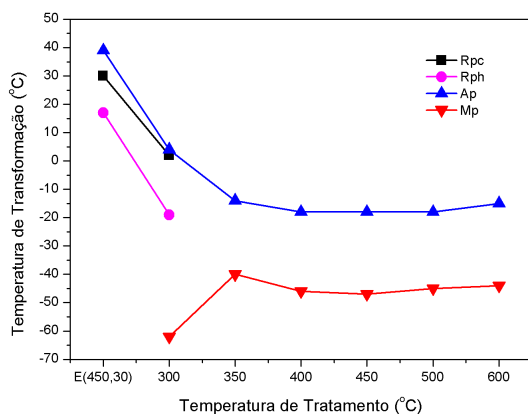


Figura 3.20: Variação das temperaturas de pico de transformação em função do tratamento térmico por efeito de Joule à amostra **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)**.

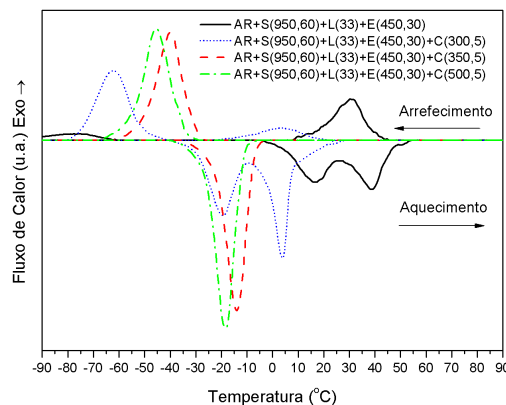


Figura 3.21: Curvas de DSC da amostra **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)** sujeita a tratamentos térmicos por efeito de Joule a diferentes temperaturas.

Como já foi observado anteriormente a amostra **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)** apresenta um pico de transformação de B2 em fase-R bem definido devido ao envelhecimento que terá propiciado a recristalização do material. Com o tratamento com corrente elétrica a 300 °C durante 5 minutos este pico de transformação deslocou-se para temperaturas menores, a sua intensidade diminuiu e aumentou o espreadimento (Figura 3.21). Observa-se na Figura 3.20 que M_p aumenta à medida que R_p diminui. A_p acompanha o decréscimo de R_p e, após a extinção do pico referente à transformação de B2 em fase-R, acompanha M_p . A histerese de transformação das amostras que não apresentam fase-R ($M_p - A_p$) é de cerca de 30 °C, enquanto a histerese da fase-R ($R_{pc} - A_p$) é muito mais baixa (cerca de 1 a 8 °C). Deste modo, para aplicações em que seja necessário o efeito de memória de forma, torna-se interessante o tratamento de envelhecimento após a laminagem, de modo a que ocorra recristalização, e consequentemente se obtenha um material em que ocorra a transformação de B2 em fase-R.

Um outro grupo de amostras tratadas com corrente elétrica são as envelhecidas no estado **AR** (**AR+E(450,30)** e **AR+E(500,30)**). As curvas de DSC referentes aos tratamentos com corrente elétrica efetuados à amostra **AR+E(450,30)** encontra-se na Figura 3.22, e na Figura 3.23 encontra-se a variação das temperaturas de pico para cada uma das temperaturas de tratamento térmico por efeito de Joule.

Relativamente às curvas de DSC (Figura 3.22), observa-se para todas as amostras que a transformação martensítica ocorre em duas etapas, tanto em aquecimento como em arrefecimento. Mesmo a amostra **AR+E(450,30)+C(450,5)**, que em aquecimento apresenta

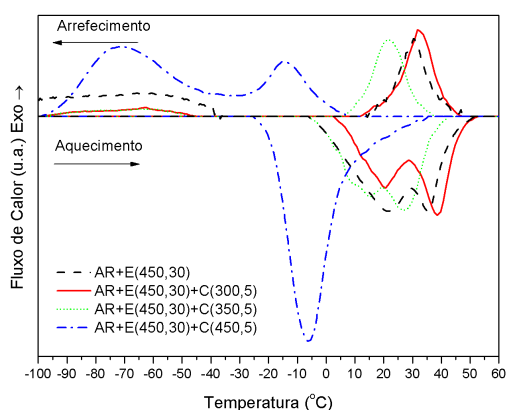


Figura 3.22: Curvas de DSC da amostra **AR+E(450,30)** sujeita a tratamentos térmicos por efeito de Joule a diferentes temperaturas.

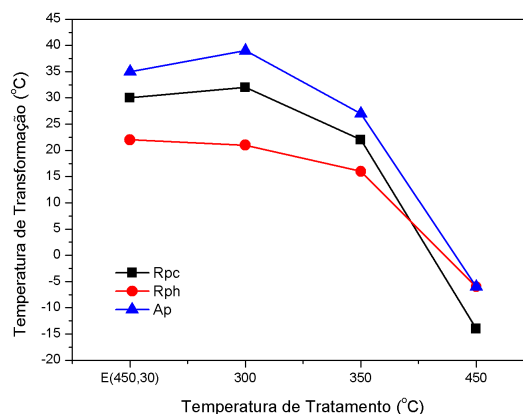


Figura 3.23: Variação das temperaturas de pico de transformação em função do tratamento térmico por efeito de Joule à amostra **AR+E(450,30)**.

apenas um pico endotérmico, a pequena diferença de temperatura com o pico de transformação de B2 em fase-R em arrefecimento e o espraçamento que ocorre na fase final da transformação inversa, sugerem que esteja a ocorrer em simultâneo a transformação de B19' em B2 e fase-R. As transformações de fase-R em B19', representadas pelo segundo pico exotérmico em arrefecimento, não foram finalizadas devido à gama de temperaturas do ensaio de DSC, com excessão da amostra **AR+E(450,30)+C(450,5)** na qual M_p se encontra em redor de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além disso, observa-se que à medida que a transformação $B2 \rightarrow R$ se desloca para temperaturas inferiores, as temperaturas da transformação $R \rightarrow B19'$ aumentam, como já foi observado noutras amostras.

Pela Figura 3.23, é possível ver que houve um decréscimo das temperaturas de pico com o aumento da temperatura de tratamento com corrente elétrica. O fato de na amostra **AR+E(450,30)+C(450,5)** R_{ph} estar coincidente com A_p está relacionado com o que foi dito anteriormente sobre o pico de transformação em questão. Há fortes suspeitas da existência de fase-R nesta amostra. A variação de A_p nas amostras tratadas com corrente com estas três temperaturas (300, 350 e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$) foi de cerca de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, permitindo portanto à amostra **AR+E(450,30)** uma gama alargada das temperaturas de transformação com os sucessivos tratamentos com corrente elétrica nesta game de temperaturas. Além disso, possibilita a transformação martensítica, direta e inversa, acima da temperatura ambiente.

Na Figura 3.24 são apresentadas as curvas de DSC dos ensaios com corrente efetuados à amostra **AR+E(500,30)**. A Figura 3.25 apresenta a variação das temperaturas de pico referentes a esta amostra.

Observa-se pela Figura 3.24 que a transformação martensítica em todos os ensaios com corrente à amostra **AR+E(500,30)** ocorre em mais do que uma etapa, sendo que para

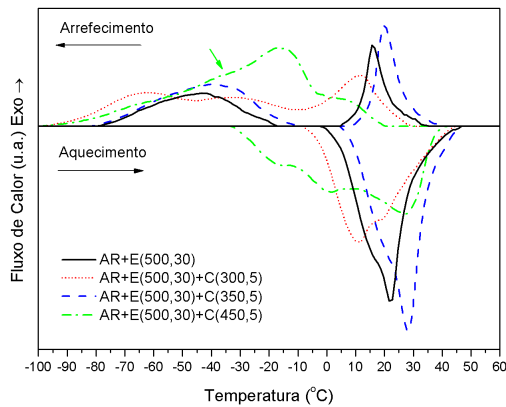


Figura 3.24: Curvas de DSC da amostra **AR+E(450,30)** sujeita a tratamentos térmicos por efeito de Joule a diferentes temperaturas.

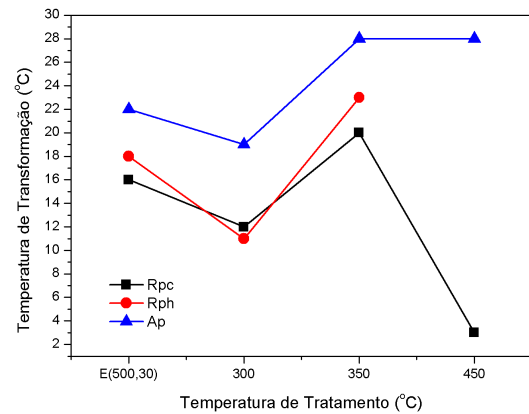


Figura 3.25: Variação das temperaturas de pico de transformação em função do tratamento térmico por efeito de Joule à amostra **AR+E(500,30)**.

AR+E(500,30)+C(300,30) e **AR+E(500,30)+C(450,30)** se observam três etapas de transformação. Estas podem estar relacionadas com a precipitação heterogênea de Ni_4Ti_3 preferencial nos limites de grão que ocorre durante os tratamentos térmicos. Mesmo em aquecimento, apesar da quase total sobreposição de transformações, é possível observar a existência de dois picos endotérmicos. Em relação à variação das temperaturas de transformação com os diferentes tratamentos com corrente nesta amostra (Figura 3.25), mais uma vez se observa a variação de A_p no sentido de R_{pc} , e quando se começa a extinguir a fase-R e a aumentar M_p (**AR+E(500,30)+C(450,30)**), A_p também aumenta.

Ao contrário do que aconteceu com a amostra **AR+E(450,30)**, as temperaturas de transformação não decrescem com o aumento da temperatura de tratamento térmico com corrente, mas oscilam (Figura 3.24). Além disso, a variação de A_p é de cerca de 9 °C, na gama de temperaturas de tratamento, menor do que na amostra **AR+E(450,30)**, mantendo-se contudo a transformação martensítica acima da temperatura ambiente, em aquecimento e arrefecimento.

A Figura 3.26 apresenta as curvas de DSC de uma outra amostra tratada com corrente após envelhecimento a 500 °C durante 30 minutos. Contudo, esta sofreu um tratamento de solubilização a 950 °C durante 60 minutos seguido de laminagem a frio com redução de espessura de 20% antes de ser envelhecida. A Figura 3.27 apresenta a variação das temperaturas de pico de transformação para a amostra **AR+S(950,60)+L(20)+E(500,30)** e os sucessivos tratamentos com corrente elétrica.

Pela análise da Figura 3.26 observa-se que a transformação martensítica direta ocorre em duas etapas em todas as amostras com exceção da tratada com corrente a 450 °C. No caso da transformação inversa a amostra **AR+S(950,60)+L(20)+E(500,30)+C(300,5)** apresenta evidência de transformação de fase em duas etapas devido ao alargamento do pico da fase final da transformação. Suspeita-se que para as amostras **AR+S(950,60)+L(20)+E(500,30)** e

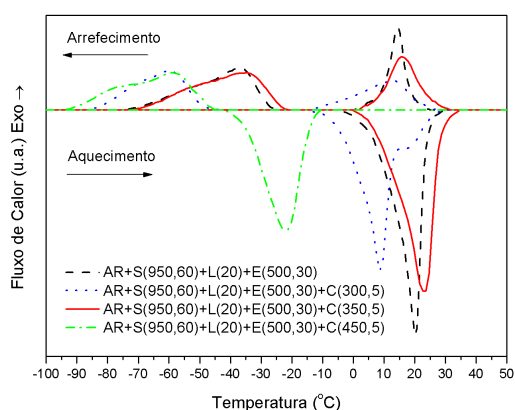


Figura 3.26: Curvas de DSC da amostra **AR+S(950,60)+L(20)+E(500,30)** sujeita a tratamentos térmicos por efeito de Joule a diferentes temperaturas.

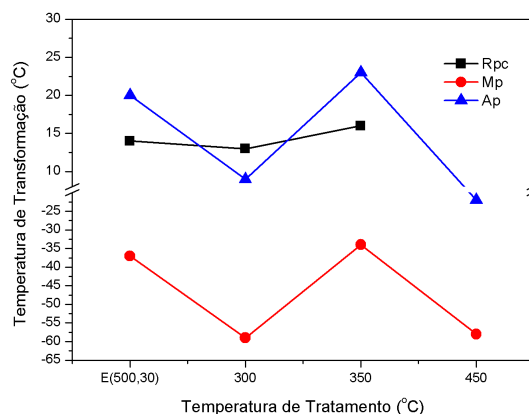


Figura 3.27: Variação das temperaturas de pico de transformação em função do tratamento térmico por efeito de Joule à amostra **AR+S(950,60)+L(20)+E(500,30)**.

AR+S(950,60)+L(20)+E(500,30)+C(350,5) a transformação inversa também ocorre em duas etapas, devido à baixa histerese entre o pico de transformação direta $B2 \rightarrow R$ e o pico de transformação inversa, ocorrendo portanto uma sobreposição de picos de transformação. Contudo, estes são denotados com A_p na Figura 3.27.

Observa-se na Figura 3.27 que, há semelhança do que aconteceu com os tratamentos com corrente elétrica à amostra **AR+E(500,30)**, há uma oscilação das temperaturas de transformação com as diferentes temperaturas de tratamento com corrente. Contudo, após o tratamento com corrente a 450 °C à amostra **AR+E(500,30)** houve um ligeiro aumento de A_p relativamente ao tratamento com corrente a 350 °C (Figura 3.25), e no mesmo tratamento com corrente à amostra **AR+S(950,60)+L(20)+E(500,30)**, observa-se um grande decréscimo de A_p , motivado provavelmente pelo facto de a transformação martensítica direta ocorrer numa só etapa com M_p a cerca de -60 °C. Além disso, observa-se que apesar de R_{pc} variar apenas cerca de 3 °C, A_p varia, para o mesmo conjunto de amostras, cerca de 15 °C.

3.2.4 Rampas de Aquecimento

A Figura 3.28 apresenta a variação de energia em função da temperatura para as amostras **AR**, **AR+S(950,60)**, **AR+S(950,60)+L(33)** e **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)**, onde se evidencia a variação de energia relativa entre as diversas amostras.

A Figura 3.29 mostra a comparação entre as amostras **AR** e **AR+S(950,60)+L(33)**. Observa-se que estas amostras apresentam o início de boças exotérmicas bem definidas a partir de 150 a 200 °C, representativas da relaxação de tensões e recuperação que ocorrem geralmente nesta gama de temperaturas em amostras deformadas a frio, observando-se maior intensidade na amostra deformada a frio comparativamente à amostra **AR**. O facto da

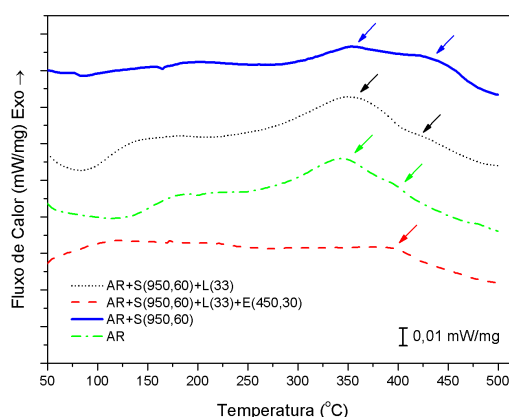


Figura 3.28: Curvas de DSC das rampas de aquecimento efetuadas às amostras **AR**, **AR+S(950,60)**, **AR+S(950,60)+L(33)** e **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)**.

amostra **AR** estar encruada justifica a recuperação que ocorre nesta gama de temperaturas. Pela Figura 3.28 é possível observar também que a amostra **AR+S(950,60)** também apresenta o início de uma boça exotérmica na mesma gama de temperaturas embora com uma intensidade muito menor. Este facto está evidenciado em maior detalhe na Figura 3.30. Pensa-se que esta boça possa estar associada à relaxação de tensões térmicas geradas após a têmpera em água a partir de 950 °C. A amostra **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)** não apresenta qualquer boça representativa da recuperação, o que é plausível pois a etapa de recuperação já terá ocorrido durante o envelhecimento a 450 °C durante 30 minutos.

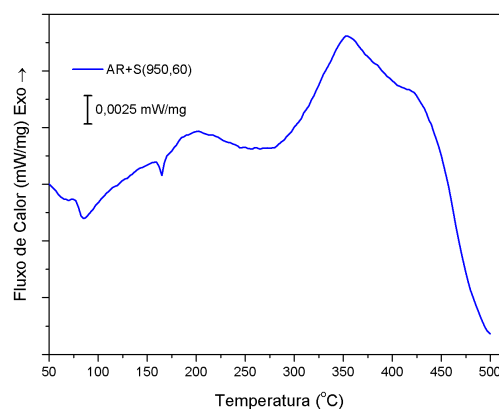
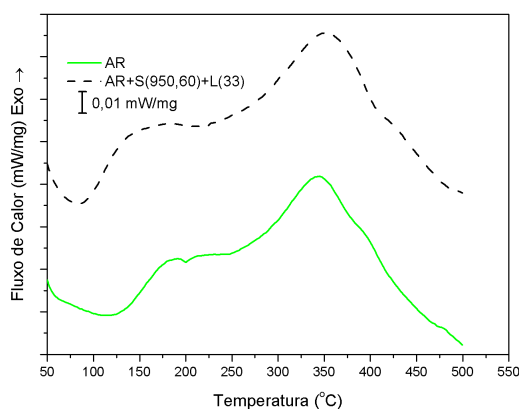


Figura 3.29: Curvas de DSC das rampas de aquecimento efetuadas às amostras **AR** e **AR+S(950,60)+L(33)**.
 Figura 3.30: Curva de DSC da rampa de aquecimento efetuada à amostra **AR+S(950,60)**.

Observa-se na Figura 3.28 a presença de picos exotérmicos nas diversas amostras, assinalados por setas. Do ponto de vista da intensidade observa-se que o primeiro pico, a começar por volta dos 250 °C, é mais intenso nas amostras **AR** e **AR+S(950,60)+L(33)**, relativamente à amostra **AR+S(950,60)**. A amostra **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)** apresenta apenas um pequeno declive por volta dos 400 °C, onde as curvas representativas das restantes amostras apresentam também uma perturbação. Atribui-se o primeiro pico

exotérmico ao início da recristalização, pois a amostra **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)** não apresenta esse pico uma vez que a etapa de recristalização já terá ocorrido devido ao envelhecimento. Deste modo, atribui-se a perturbação exotérmica por volta dos 400 °C à precipitação dos diversos compostos ricos em Ni, em particular de Ni_4Ti_3 . Contudo, o primeiro pico exotérmico pode também estar relacionado com a precipitação de Ni_4Ti_3 , visto a esta temperatura já ser plausível a ocorrência de fenómenos de precipitação, podendo estar a ocorrer sobreposição dos dois fenómenos. O facto de não existir este primeiro pico na amostra **AR+S(950,60)+L(33)+E(450,30)** deve-se ao facto de esta já ter ocorrido a par com a recristalização. A pequena escala de energias a que estas perturbações ocorrem pensa-se estar relacionado com o facto da precipitação ocorrer em pequeno grau devido ao curto tempo de permanência a estas temperaturas. Pela Figura 3.29 observa-se que o início do pico exotérmico que se atribuiu ao início da etapa de recristalização acontece por volta dos 200 °C para a amostra **AR+S(950,60)+L(33)** e a partir dos 250 °C para a amostra **AR**. Este facto pode ser interpretado por a densidade de defeitos imposta pela deformação ser mais elevada na amostra **AR+S(950,60)+L(33)**, iniciando-se deste modo a recristalização mais cedo.

O pico referente à recristalização presente na amostra **AR+S(950,60)** é curioso, pois estando esta amostra solubilizada não se justifica a sua presença. Contudo, a sua intensidade é muito menor comparativamente às amostras **AR** e **AR+S(950,60)+L(33)**. Isto leva a crer que este primeiro pico exotérmico, nesta e nas restantes amostras, esteja relacionado com uma recristalização em muito pequeno grau que possa ter ocorrido motivada pelo aumento da densidade de deslocações após a têmpera.

3.3 Caracterização Elétrica

As Figuras 3.31 e 3.32 apresentam, respetivamente, os perfis de resistividade para as amostras **AR+E(450,30)+C(300,350,450,5)** e **AR+E(500,30)+C(300,350,450,5)**.

Relativamente aos resultados da Figura 3.31 observa-se para os troços tratados a 350 e 450 °C uma diminuição significativa da resistividade. Comparando com as curvas de DSC desta amostra, presentes na Figura 3.22, identifica-se que o troço **C(300,5)** aparenta ser maioritariamente constituído por fase-R à temperatura ambiente, enquanto para os troços **C(350,5)** e **C(450,5)** essa fase-R dá lugar à austenite. Tal, justifica a diminuição da resistividade nestes dois últimos troços pois a fase-R apresenta uma resistividade mais elevada que a austenite [47]. Na Figura 3.32, as variações de resistividade são muito inferiores observando-se um ligeiro aumento no troço **C(350,5)** e uma diminuição no **C(450,5)**. Pelas curvas de DSC desta amostra (Figura 3.24), todos os troços apresentam uma mistura de fase-R e austenite à temperatura ambiente, embora todas aparentem ter predominância de austenite que se revela ainda mais predominante no troço **C(450)**, o que justifica as pequenas variações de uns troços para os outros. Apenas varia o teor destas duas fases.

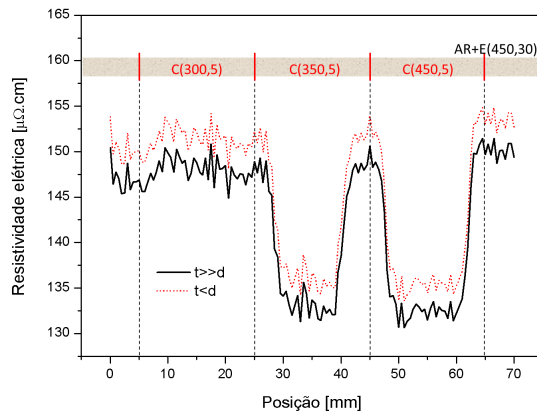


Figura 3.31: Ensaio de resistividade elétrica efetuado por uma sonda de quatro pontos à amostra AR+E(450,30)+C(300,350,450,5).

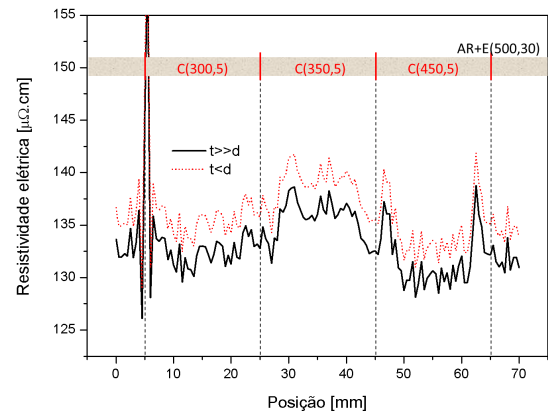


Figura 3.32: Ensaio de resistividade elétrica efetuado por uma sonda de quatro pontos à amostra AR+E(500,30)+C(300,350,450,5).

Os valores de resistividade medidos são superiores aos da literatura, que atribui à fase-R, austenite e martensite resistividades da ordem dos 100, 80 e 70 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, respetivamente [47]. Contudo, a variação de resistividade relativa entre fases é muito idêntica. A diferença destes para os referenciados na literatura pode estar relacionada com o facto de bordo que poderá ocorrer devido à pequena larguras das amostras (29 mm) que é muito próxima da distância entre os contactos extremos da sonda (25,4 mm). Além disso, poderá haver alguma oxidação superficial que afetará também os valores de resistividade elétrica.

3.4 Caracterização Mecânica

A Figura 3.33 mostra as curvas de tração ao material no estado AR e após solubilização durante 15 e 60 minutos.

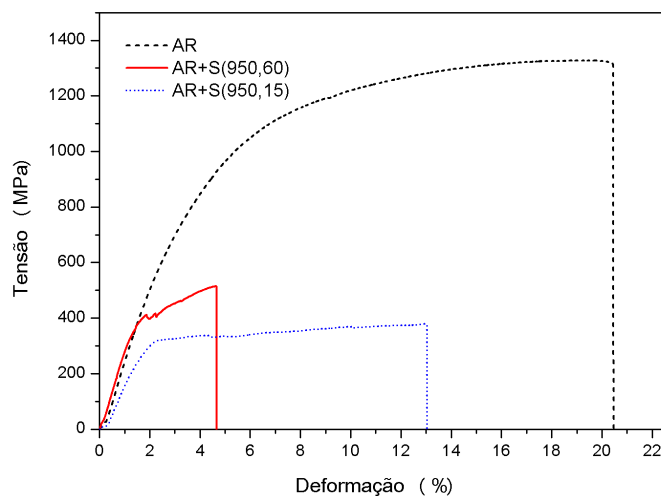


Figura 3.33: Curvas de tensão-deformação do ensaio de tração efetuado às amostras AR, AR+S(950,60) e AR+S(950,15).

Relativamente à amostra **AR**, os resultados do ensaio de tração confirmam que o material se encontra encruado, devido à ausência de patamar superelástico ou de desmaclagem da martensite. Relativamente à amostra sujeita a tratamento de solubilização a 950 °C durante 60 minutos, pelo ensaio de DSC apresentado na Figura 3.30, esta estaria completamente austenítica à temperatura ambiente, sendo espectável que exibisse um patamar superelástico. Contudo, esta exibe um patamar com um declive acentuado e fratura muito prematuramente, sugerindo que tenha ocorrido fragilização por crescimento de grão. Em relação à amostra **AR+S(950,15)**, esta exibe um patamar superelástico baixo, por volta dos 300 MPa, que se estende até à fratura, não havendo indício de deformação plástica da martensite transformada. Pode portanto, ter sofrido igualmente fragilização por crescimento de grão.

As Figuras 3.34 e 3.35 mostram as curvas tensão-deformação efetuadas de amostras tratadas com corrente elétrica no estado **AR+E(450,30)** e **AR+E(500,30)**, respetivamente. A distância entre garras destas amostras tinham cerca de 6 cm. Dois troços tratados por efeito de Joule com 2 cm cada e 1 cm para cada lado destes troços, portanto referente ao material no estado **AR+E(450,30)** ou **AR+E(500,30)**.

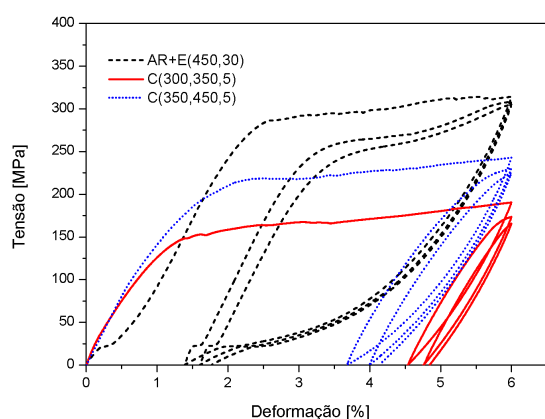


Figura 3.34: Curvas tensão-deformação de ensaios de ciclagem mecânica até 6 % efetuados às amostras **AR+E(450)**, **AR+E(450)+C(300,350,5)** e **AR+E(450)+C(350,450,5)**.

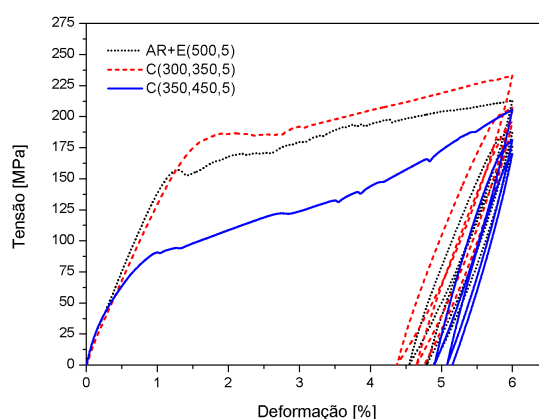


Figura 3.35: Curvas tensão-deformação de ensaios de ciclagem mecânica até 6 % efetuados às amostras **AR+E(500)**, **AR+E(500)+C(300,350,5)** e **AR+E(500)+C(350,450,5)**.

Relativamente à amostra **AR+E(450,30)** (Figura 3.34) observa-se que os tratamentos por efeito de Joule tendem a diminuir a sua tensão de cedência, associada à desmaclagem da martensite ou transformação martensítica induzida por tensão. Considerando a hipótese de que a tensão exercida em cada ponto da fita é o mesmo e que a deformação varia localmente (implicações do modelo de Voigt), então dir-se-á que o material cederá pelo elo mais fraco, que se supõe ser o que apresenta maior teor de martensite ou fase-R. Considerando esta suposição e comparando as tensões de cedência do material com os resultados de DSC para os diferentes troços destas amostras (Figura 3.23), observa-se que A_p está mais distante da temperatura ambiente para os troços de 300 e 350 °C, a uma distância menor para este último. É, portanto, de esperar maiores teores de martensite

nestes troços, e em particular no troço **C(300,5)** que, de facto, é o que apresenta a menor tensão de cedência. As mesmas suposições são válidas para a amostra **AR+E(500,30)** (Figura 3.35), pois comparando estes resultados com a análise de DSC efetuada (Figura 3.25) obtém-se o mesmo tipo de resposta: os troços **C(350,5)** e **C(450,5)** apresentam A_p acima da temperatura ambiente, considerando-se os que terão maior teor de martensite, e apresentam tensões de cedência mais baixas.

A hipótese e suposições consideradas, apesar de simplistas, verificam-se, sendo necessário uma análise estrutural e mecânica mais fina para melhor esclarecimento. Além disso, são ainda corroboradas por uma ciclagem mecânica até 6 % de deformação efetuada com recurso a uma extensómetro em diferentes troços. Deste modo foi possível medir a deformação dos diferentes troços individualmente durante um ensaio à amostra **AR+E(450)+C(300,350,400,450,5)**, evidenciando a sua contribuição para a deformação/recuperação globais. As curvas tensão-deformação são apresentadas na Figura 3.36.

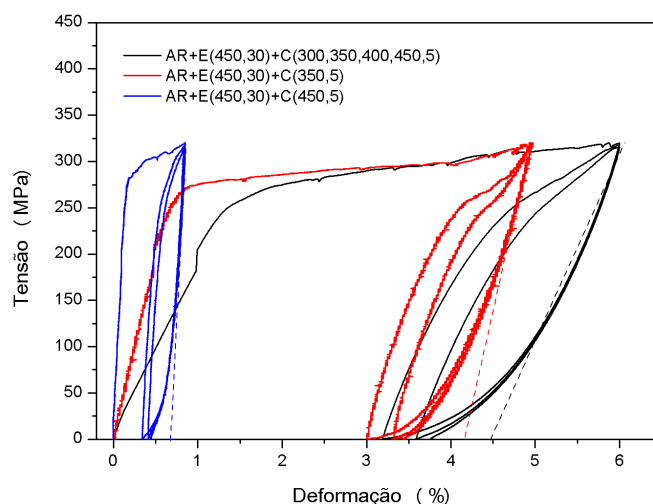


Figura 3.36: Curvas tensão-deformação obtidas através de ciclagem mecânica até 6 % de deformação à amostra **AR+E(450,30)+C(300,350,400,450,5)** com utilização de um extensómetro nos troços **C(350,5)** e **C(450,5)**.

É possível observar a diferente contribuição de cada um dos troços para a deformação total, sendo que o troço **C(450,5)** apresenta uma rigidez muito mais elevada que a amostra total e do que o troço **C(350,5)**, resultando numa deformação muito inferior. Tendo em conta as curvas de DSC obtidas para esta amostra (Figura 3.22) o troço **C(450,5)** encontra-se maioritariamente austenítico à temperatura ambiente, enquanto o troço **C(350,5)** supõe-se que se apresente com uma mistura de fase-R e martensite. Tal justifica o diferente comportamento individual destes dois troços, pois, por um lado ocorre a desmaclagem da martensite na região **C(350,5)**, por outro lado a região **C(450,5)** aparenta estar no limite para atingir a tensão crítica para induzir a transformação martensítica. A diferente rigidez destas duas regiões também é indicativa das diferentes fases presentes, pois a austenite é mais rígida que a martensite [14].

Convém ainda ter em atenção que, conforme visto anteriormente (Figura 3.9), a temperatura de tratamento térmico varia significativamente na região de tratamento por efeito de Joule, o que significa que do centro para a periferia a temperatura de A_p varia (Figura 3.22), variando assim o teor de martensite e/ou fase-R à temperatura ambiente. Este resultado será também responsável pelo declive que se observa após a tensão de cedência, pois essa tensão difere dentro do próprio material e essa diferença será tanto maior quanto mais heterogénea for a composição ao longo do comprimento da fita. No Apêndice C.2 encontram-se na Tabela C.1 os valores de tensão crítica e variação de tensão entre o início e o fim do patamar para as diferentes amostras testadas.

CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Relativamente ao processamento por efeito de Joule, é evidente o controlo superior que o processo utilizando a fonte de tensão regulável apresenta. É possível um controlo maior sobre a temperatura de tratamento e potência inserida no sistema, e é também possível modular ciclos térmicos elaborados.

A variação de temperatura observada na região tratada é muito significativa para as propriedades funcionais finais destes materiais. Contudo, as temperaturas na região do encastramento e regiões exteriores não são suficientes para que ocorra precipitação nem haja alterações nas propriedades, mesmo para correntes mais elevadas que as utilizadas no trabalho experimental.

Para diminuir o gradiente de temperatura na secção de tratamento poder-se-ia diminuir o comprimento dessa secção ou alterar o modo de encastramento do material nos contactos de cobre. No entanto convém ter em atenção que a diminuição excessiva da área de contacto dos contactos de cobre com o material a tratar pode provocar, para a gama de correntes utilizada, pontos de elevada resistência, com consequente aumento de temperatura pontual nesse local. Poder-se-ia também munir os contactos de cobre de deslocamento durante o tratamento, variando assim o local de pico máximo de temperatura e aumentando o número de graus de liberdade do sistema.

Relativamente aos tratamentos termo-mecânicos efetuados, observa-se que as variações das temperaturas de transformação são majoradas nas amostras em que a transformação martensítica ocorre em duas etapas; estas amostras foram as que sofreram previamente envelhecimento a 450 e 500 °C durante 30 minutos após deformação. Como resultado possuem também a particularidade de terem as temperaturas de transformação acima da temperatura ambiente, muito útil em aplicações em que é utilizado o EMF. O gradiente funcional foi maximizado nas amostras em que a transformação martensítica ocorreu em duas etapas, em que ocorreu portanto a formação de fase-R, observando-se variações de A_p de até 40 °C.

Observa-se também claramente a influência dos tratamentos térmicos diferenciados aos diferentes troços no comportamento mecânico geral das fitas, identificando-se declives nos patamares de desmaclagem e de transformação martensítica induzida por tensão, o significa que a amostra apresenta diferentes tensões críticas de desmaclagem/para induzir a transformação martensítica ao longo da sua extensão. Este facto é comprovado pela análise individual dos troços com a utilização do extensómetro nos ensaios de ciclagem mecânica.

A comparação entre as rampas de aquecimento a amostras sujeitas a diferentes tratamentos termo-mecânicos permitiram tirar algumas conclusões sobre os diferentes fenómenos envolvidos entre a temperatura ambiente e 500 °C, como a relaxação de tensões, precipitação e recristalização. No entanto sugere-se que as mesmas sejam elaboradas com intervalos de tempo de permanência a diferentes temperaturas por forma a detetar os diferentes fenómenos individualmente. Outro assunto que será necessário estudar é a cinética de precipitação destas ligas. Este estudo será de grande utilidade na definição de ciclos térmicos para o tratamento destes materiais, providenciando melhor controlo sobre as propriedades funcionais.

Este processo permitiu, portanto, obter materiais com variação espacial de propriedades funcionais (ou gradiente funcional), mostrando-se efetivo neste objetivo. A sua versatilidade foi demonstrada, pois este permite, de forma simples, controlar a secção de tratamento, bem como modular os seus parâmetros operatórios de forma autónoma e monitorizá-los, podendo ser utilizado para elaborar ciclos térmicos complexos. Existe uma perspetiva de utilização deste processo em tratamentos térmicos por efeito de Joule a arames ortodônticos modificando localmente as tensões críticas para induzir a transformação martensítica, e consequentemente a força exercida nos dentes dos pacientes. Este é um problema real encontrado pelos médicos de ortodontia atualmente, pois diferentes dentes precisam de diferentes forças para se deslocarem.

REFERÊNCIAS

- [1] D. C. Lagoudas. *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*. Springer, 2008, p. 456. ISBN: 0387476857. URL: <https://books.google.com/books?id=jY-qVrZkqBEC\&pgis=1>.
- [2] W. Huang. "On the selection of shape memory alloys for actuators". Em: *Materials & Design* 23.June 2000 (2002), pp. 11–19. ISSN: 02613069. DOI: 10.1016/S0261-3069(01)00039-5.
- [3] J. Van Humbeeck. "Non-medical applications of shape memory alloys". Em: *Materials Science and Engineering: A* 273-275 (1999), pp. 134–148. ISSN: 09215093. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00293-2. arXiv: Hum99.
- [4] K. Otsuka e X. Ren. "Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys". Em: *Progress in Materials Science* 50.5 (2005), pp. 511–678. ISSN: 00796425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001>.
- [5] *Applications : Miga Motors Online Store*. Jan. de 2015. URL: http://www.migamotors.com/index.php?main_page=applications%E2%80%93.
- [6] *Shape Memory Alloy - Nitinol Shape Memory | JMMedical.com*. Jan. de 2015. URL: <http://jmmedical.com/nitinol/27072/Shape-Memory.html>.
- [7] T Georges, V Brailovski e P Terriault. "Characterization and design of antagonistic shape memory alloy actuators". Em: *Smart Materials and Structures* 21 (2012), p. 035010. ISSN: 0964-1726. DOI: 10.1088/0964-1726/21/3/035010.
- [8] D. Hartl e D. C. Lagoudas. "Aerospace applications of shape memory alloys". Em: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering* 221 (2007), pp. 535–552.
- [9] S Takaoka. "Overview of the Development of Shape Memory and Superelastic Alloys Applications". Em: *Shape Memory and Superelastic Alloys: Applications and Technologies*. Elsevier Science, 2011, p. 232. ISBN: 0857092626. URL: <https://books.google.com/books?id=Dx5tAgAAQBAJ\&pgis=1>.

- [10] Q. L. Lei Li e F. Zhang. “Applications of SMA Bundles in Practical Concrete Structures”. en. Em: *Shape Memory Alloys - Processing, Characterization and Applications*. Ed. por F. M. Braz Fernandes. InTech, abr. de 2013, pp. 215–260. ISBN: 978-953-51-1084-2. DOI: 10.5772/2576. URL: <http://www.intechopen.com/books/shape-memory-alloys-processing-characterization-and-applications/applications-of-sma-bundles-in-practical-concrete-structures>.
- [11] M. B. Sahari e B. Bin. “NiTi Shape Memory Alloys, Promising Materials in Orthopedic Applications”. en. Em: *Shape Memory Alloys - Processing, Characterization and Applications*. Ed. por F. M. Braz Fernandes. InTech, abr. de 2013, pp. 261–278. ISBN: 978-953-51-1084-2. DOI: 10.5772/2576. URL: <http://www.intechopen.com/books/shape-memory-alloys-processing-characterization-and-applications/niti-shape-memory-alloys-promising-materials-in-orthopedic-applications>.
- [12] S. D. Oehler, D. J. Hartl, R. Lopez, R. J. Malak e D. C. Lagoudas. “Design optimization and uncertainty analysis of SMA morphing structures”. Em: *Smart Materials and Structures* 21 (2012), p. 094016. ISSN: 0964-1726. DOI: 10.1088/0964-1726/21/9/094016.
- [13] F. Previtali e P. Ermanni. “Performance of a non-tapered 3D morphing wing with integrated compliant ribs”. Em: *Smart Materials and Structures* 21.5 (mai. de 2012), p. 055008. ISSN: 0964-1726. DOI: 10.1088/0964-1726/21/5/055008. URL: <http://stacks.iop.org/0964-1726/21/i=5/a=055008?key=crossref.25a5df68e07ea9acb4c89504fcb2f98e>.
- [14] J. Shaw. “Thermomechanical aspects of NiTi”. Em: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 43.8 (1995), pp. 1243–1281. ISSN: 00225096. DOI: 10.1016/0022-5096(95)00024-D.
- [15] K. Otsuka e T. Kakeshita. “Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments”. English. Em: *MRS Bulletin* 27.02 (jan. de 2011), pp. 91–100. ISSN: 0883-7694. DOI: 10.1557/mrs2002.43. URL: http://journals.cambridge.org/abstract/_S0883769400020194.
- [16] X. Wang, B. Verlinden e J. Van Humbeeck. “R-phase transformation in NiTi alloys”. Em: *Materials Science and Technology* 30.13 (2014), pp. 1517–1529. ISSN: 0267-0836. DOI: 10.1179/1743284714Y.0000000590. URL: <http://dx.doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000590>.
- [17] J. Uchil, K. Kumara e K. Mahesh. “Effect of thermal cycling on R-phase stability in a NiTi shape memory alloy”. Em: *Materials Science and Engineering: A* 332.1-2 (2002), pp. 25–28. ISSN: 09215093. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01711-7.

- [18] K. W. K. Yeung, K. M. C. Cheung, W. W. Lu e C. Y. Chung. "Optimization of thermal treatment parameters to alter austenitic phase transition temperature of NiTi alloy for medical implant". Em: *Materials Science and Engineering A* 383.2 (2004), pp. 213–218. ISSN: 09215093. DOI: 10.1016/j.msea.2004.05.063.
- [19] O. Akselsen. "Joining of Shape Memory Alloys". en. Em: *Shape Memory Alloys*. InTech, out. de 2010, pp. 183–209. URL: <http://www.intechopen.com/books/shape-memory-alloys/joining-of-shape-memory-alloys>.
- [20] D Stroz, J Kwarciak e H Morawiec. "Effect of ageing on martensitic transformation in NiTi shape memory alloy". Em: *Journal of Materials* 23 (1988), pp. 7–11.
- [21] J. Khalil-allafi, A. Dlouhy e G. Eggeler. "Ni₄Ti₃ -precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations". Em: *Acta MA* 50 (2002), pp. 4255–4274.
- [22] X. Yan e J. Van Humbeeck. "Effect of Annealing on Strain-Temperature Response under Constant Tensile Stress in Cold-Worked NiTi Thin Wire". Em: *Smart Materials Research* 2011 (2011), pp. 1–6. ISSN: 2090-3561. DOI: 10.1155/2011/160927.
- [23] X. Wang, S. Kustov, B. Verlinden e J. Van Humbeeck. "Fundamental Development on Utilizing the R-phase Transformation in NiTi Shape Memory Alloys". Em: *Shape Memory and Superelasticity* 1 (2015), pp. 231–239. ISSN: 2199-384X. DOI: 10.1007/s40830-015-0007-2. URL: <http://link.springer.com/10.1007/s40830-015-0007-2>.
- [24] J. Frenzel, E. P. George, a. Dlouhy, C. Somsen, M. F. X. Wagner e G. Eggeler. "Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys". Em: *Acta Materialia* 58.9 (2010), pp. 3444–3458. ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.02.019. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.019>.
- [25] T. Baxevanis, a. Cox e D. C. Lagoudas. "Micromechanics of precipitated near-equiatomic Ni-rich NiTi shape memory alloys". Em: *Acta Mechanica* 225.4-5 (2014), pp. 1167–1185. ISSN: 00015970. DOI: 10.1007/s00707-013-1071-3.
- [26] D. a. Miller e D. C. Lagoudas. "Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi". Em: *Materials Science and Engineering: A* 308.1-2 (2001), pp. 161–175. ISSN: 09215093. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01982-1.
- [27] A. d. S. Fernandes, F.M. Braz; Mahesh, K.K.; Paula. *Shape Memory Alloys - Processing, Characterization and Applications | InTechOpen: Chapter 1 - Thermomechanical Treatments for Ni-Ti Alloys*. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/56087>. URL: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/44020.pdf> (acedido em 15/06/2014).
- [28] M. E. Mitwally e M. Farag. "Effect of cold work and annealing on the structure and characteristics of NiTi alloy". Em: *Materials Science and Engineering A* 519.1-2 (2009), pp. 155–166. ISSN: 09215093. DOI: 10.1016/j.msea.2009.04.057.

- [29] H. Lin, S. Wu, T. Chou e H. Kao. "The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy". Em: *Acta Metallurgica et Materialia* 39.9 (set. de 1991), pp. 2069–2080. ISSN: 09567151. DOI: 10.1016/0956-7151(91)90177-3. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956715191901773>.
- [30] H. C. Lin e S. K. Wu. "Determination of heat of transformation in a cold-rolled martensitic tini alloy". Em: *Metallurgical Transactions A* 24.2 (fev. de 1993), pp. 293–299. ISSN: 1073-5623. DOI: 10.1007/BF02657316. URL: <http://link.springer.com/10.1007/BF02657316>.
- [31] A. S. Paula, K. K. Mahesh, F. M. Braz Fernandes, R. M. S. Martins, A. Cardoso e N. Schell. "In Situ High Temperature Texture Characterisation in NiTi Shape Memory Alloy Using Synchrotron Radiation". EN. Em: *Materials Science Forum* 495-497 (set. de 2005), pp. 125–130. ISSN: 1662-9752. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.495-497.125. URL: <http://www.scientific.net/MSF.495-497.125>.
- [32] H. McQueen e J. Jonas. "Recovery and Recrystallization During High Temperature Deformation". Em: *Plastic Deformation of Materials: Treatise on Materials Science and Technology*. Ed. por R. Arsenault. Vol. 6. 1975, pp. 393–490. ISBN: 1483218155. URL: <https://books.google.com/books?hl=pt-PT&lr=&id=vW0vBQAAQBAJ&pgis=1>.
- [33] G. Fan, W. Chen, S. Yang, J. Zhu, X. Ren e K. Otsuka. "Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys". Em: *Acta Materialia* 52.14 (2004), pp. 4351–4362. ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.06.002.
- [34] A. S. Mahmud, Y. Liu e T.-h. Nam. "Gradient anneal of functionally graded NiTi". Em: *Smart Materials and Structures* 17 (2008), p. 015031. ISSN: 0964-1726. DOI: 10.1088/0964-1726/17/01/015031.
- [35] G. Tan, Y. Liu, P. Sittner e M. Saunders. "Luders-like deformation associated with stress-induced martensitic transformation in NiTi". Em: *Scripta Materialia* 50 (2004), pp. 193–198. ISSN: 13596462. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2003.09.018.
- [36] B. S. Shariat, Y. Liu, Q. Meng e G. Rio. "Analytical modelling of functionally graded NiTi shape memory alloy plates under tensile loading and recovery of deformation upon heating". Em: *Acta Materialia* 61.9 (2013), pp. 3411–3421. ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.02.032. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.032>.
- [37] A. S. Mahmud, Y. Liu e T. H. Nam. "Design of functionally graded NiTi by heat treatment". Em: *Physica Scripta* T129 (2007), pp. 222–226. ISSN: 0031-8949. DOI: 10.1088/0031-8949/2007/T129/050.

- [38] B. S. Shariat, Y. Liu e G. Rio. "Thermomechanical modelling of microstructurally graded shape memory alloys". Em: *Journal of Alloys and Compounds* 541 (2012), pp. 407–414. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.06.027. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.027>.
- [39] M. F. Razali e A. S. Mahmud. "Gradient deformation behavior of NiTi alloy by ageing treatment". Em: *Journal of Alloys and Compounds* 618 (jan. de 2015), pp. 182–186. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.08.070. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838814019252>.
- [40] Q. Meng, Y. Liu, H. Yang, B. S. Shariat e T. H. Nam. "Functionally graded NiTi strips prepared by laser surface anneal". Em: *Acta Materialia* 60.4 (2012), pp. 1658–1668. ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.11.052. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.11.052>.
- [41] B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, V. Gartnerova, R. Delville, D. Schryvers e C. Curfs. "Microstructure and Functional Property Changes in Thin Ni–Ti Wires Heat Treated By Electric Current — High Energy X-Ray and TEM Investigations". en. Em: *Functional Materials Letters* 02.02 (jun. de 2009), pp. 45–54. ISSN: 1793-6047. DOI: 10.1142/S1793604709000557. URL: <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S1793604709000557>.
- [42] R. Delville, B. Malard, J. Pilch, P. Sittner e D. Schryvers. "Microstructure changes during non-conventional heat treatment of thin Ni–Ti wires by pulsed electric current studied by transmission electron microscopy". Em: *Acta Materialia* 58.13 (ago. de 2010), pp. 4503–4515. ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.04.046. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645410002727>.
- [43] S. Y. Yang, S. W. Kang, Y. M. Lim, Y. J. Lee, J. I. Kim e T. H. Nam. "Temperature profiles in a Ti-45Ni-5Cu (at%) shape memory alloy developed by the Joule heating". Em: *Journal of Alloys and Compounds* 490.1-2 (2010), pp. 28–32. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.10.069.
- [44] Q. Meng, H. Yang, Y. Liu, T. H. Nam e D. Favier. "Ti-50.8 at.% Ni wire with variable mechanical properties created by spatial electrical resistance over-ageing". Em: *Journal of Alloys and Compounds* 577.SUPPL. 1 (2013), S245–S250. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.02.131. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.131>.
- [45] B. S. Shariat, Y. Liu e G. Rio. "Hystoelastic deformation behaviour of geometrically graded NiTi shape memory alloys". Em: *Materials and Design* 50 (2013), pp. 879–885. ISSN: 02641275. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.03.091. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.03.091>.

- [46] B. S. Shariat, Y. Liu e G. Rio. “Modelling and experimental investigation of geometrically graded NiTi shape memory alloys”. Em: *Smart Materials and Structures* 22 (2013), p. 025030. ISSN: 0964-1726. DOI: 10.1088/0964-1726/22/2/025030. URL: <http://stacks.iop.org/0964-1726/22/i=2/a=025030?key=crossref.f35b24e2eeb9464fe3a9fa3ebbe89fd4>.
- [47] J. Uchil, K. K. Mahesh e K. G. Kumara. “Electrical resistivity and strain recovery studies on the effect of thermal cycling under constant stress on R-phase in NiTi shape memory alloy”. Em: *Physica B: Condensed Matter* 324.1-4 (2002), pp. 419-428. ISSN: 09214526. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)01462-X.
- [48] *Memory-Metalle GmbH; NiTinol Alloy Types, Conditions and Surfaces, Info-Sheet No.13.* Set de 2015. URL: http://www.memory-metalle.de/html/03_knowhow/PDF/MM_13_alloytypes_e.pdf.
- [49] *Memory-Metalle GmbH; Selected Properties of NiTi-base Alloys, Info-Sheet No.4.* Set de 2015. URL: http://www.memory-metalle.de/html/03_knowhow/PDF/MM_04_properties_e.pdf.
- [50] R. Miranda, J. a. P. Gandra, P. Vilaça, L. Quintino e T. Santos. *Surface modification by solid state processing*. Ed. por R. Miranda. 1ª ed. Elsevier, 2014. ISBN: 978-0-85709-469-8.
- [51] D. W. Hahn e M. N. Ozisik. *Heat Conduction*. 3ª ed. Wiley - John Wiley & Sons, Inc, 2012. ISBN: 9781118411285. DOI: 10.1002/9781118411285.
- [52] A. S. Paula. “Caracterização estrutural comparativa: um aço extra-baixo carbono ao boro e um aço livre de intersticiais ao titânio”. Em: *Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais* (2002).

A

PROCESSOS

As Figuras A.1 e A.2 mostram, respetivamente, os esquemas de montagem dos Processos 1 e 2 utilizados nos tratamentos térmicos por efeito de Joule, com todos os seus constituintes. Em ambos, utilizou-se o *software* LabView para controlo e monitorização dos parâmetros do processo. A principal diferença em termos de processamento, com a utilização dos Processos 1 e 2, prende-se com o modo como a corrente, e consequentemente o valor de temperatura, foi controlado. Devido à limitação no controlo da corrente, no Processo 1 limitou-se a temperatura no *software* a um dado valor que, quando atingido, conduz à abertura do circuito através de um MOSFET colocado em série, fechando-o novamente quando a temperatura baixava do valor pretendido. Deste modo, a corrente no circuito variava entre zero e um dado valor máximo previamente definido, ou seja, trata-se de um controlo simples em anel fechado. No Processo 2, com recurso à fonte de tensão, a corrente é controlada por um controlador PID (Proporcional Integral Derivativo). As interfaces do software com o circuito elétrico para cada um dos processos encontram-se nas Figuras A.3 e A.4.

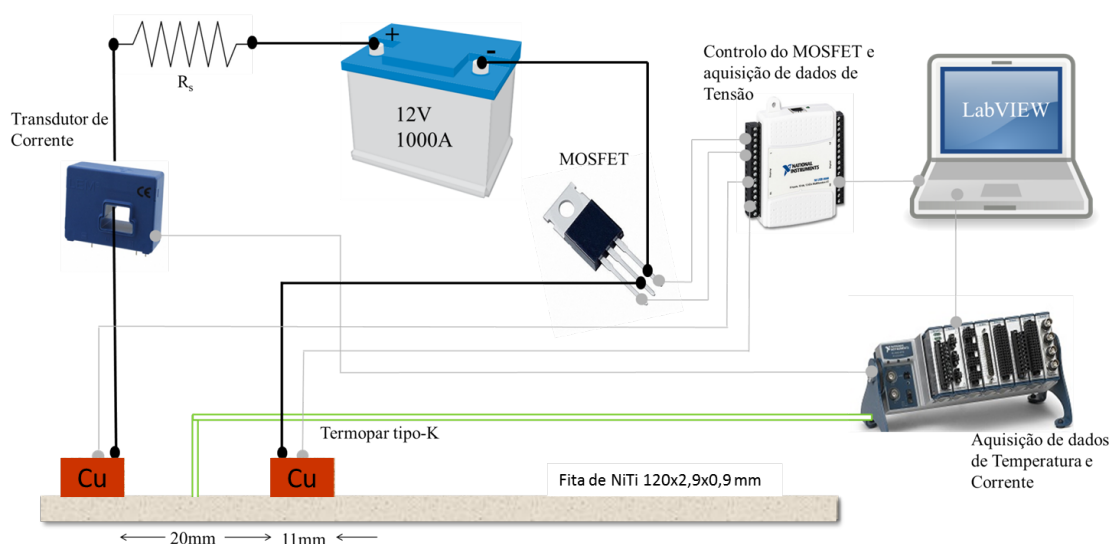


Figura A.1: Representação esquemática da montagem experimental do Processo 1, utilizado nos tratamentos térmicos por efeito de Joule.

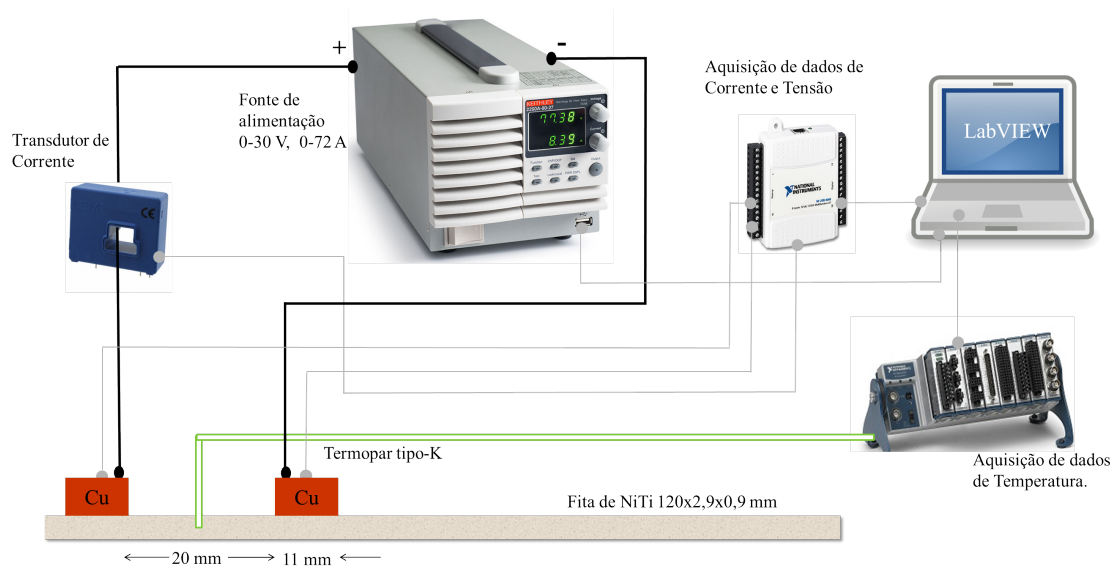


Figura A.2: Representação esquemática da montagem experimental do Processo 2, utilizado nos tratamentos térmicos por efeito de Joule

Descrição dos elementos presentes no circuito elétrico:

- Bateria: Fonte de energia do circuito elétrico do processo 1, com 12 V e corrente nominal de 1000A. A capacidade da bateria utilizada é de cerca de 120Ah.
- Fonte de Alimentação Keithley 2260B-30-72: Fonte de energia do circuito elétrico do Processo 2, regulável entre 0-30 V e 0-72 A, com capacidade para gerar potências de 720 W.
- Pinça Amperimétrica LEM LA 200-P: Equipamento para medição e aquisição dos valores de corrente que atravessam o circuito elétrico.
- Resistência (R_s): Colocada em série para diminuir a corrente no circuito debitada pela bateria de 12 V
- Transistor MOSFET: Utilizado para controlar o valor da corrente elétrica no circuito de modo a manter uma determinada temperatura na região de tratamento.
- Módulo NI 9211 da National Instruments: Aquisição de dados de temperatura medidos pelos termopares. Este módulo tem uma resolução de 24 bits, com uma taxa de aquisição de 14 S/s numa gama de $\pm 80\text{mV}$. Módulo montado num chassi NI cDAQ-9178 da National Instruments.
- Módulo NI USB 6008 da National Instruments: Aquisição de dados de corrente e tensão, e controlo do MOSFET no Processo1. A sua resolução é de cerca 12 bits e tem uma taxa de aquisição de 10 kS/s.

- *Software* LabView: Utilizado para monitorização do processo e controlo dos parâmetros operatórios, controlo do MOSFET no Processo1 e do sistema PID da fonte de alimentação no Processo 2.

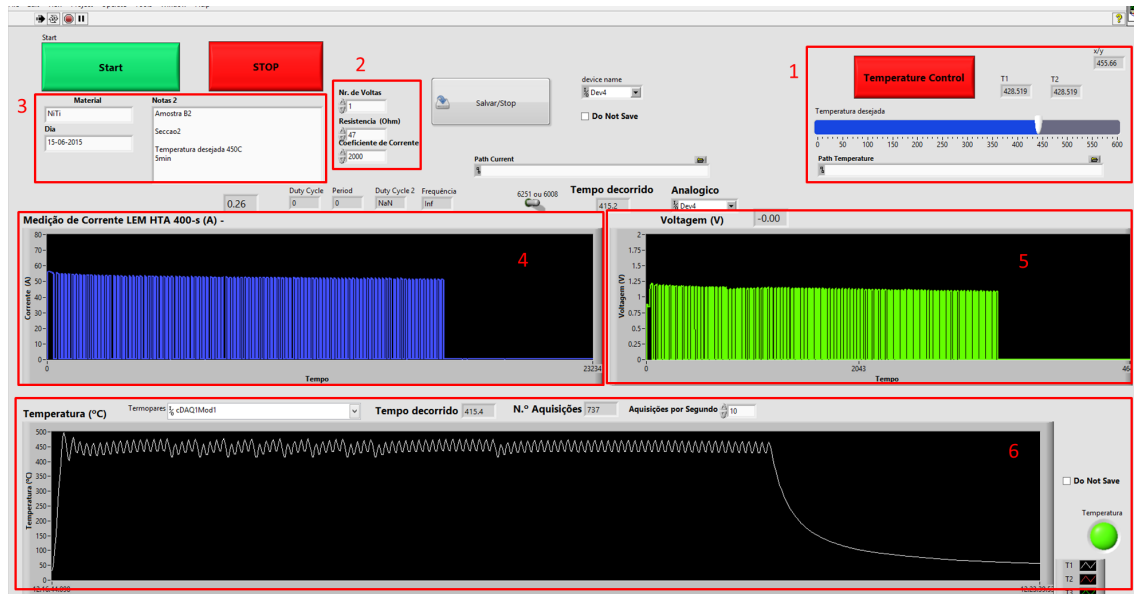


Figura A.3: Interface do sistema com o *software* LabView para o Processo 1

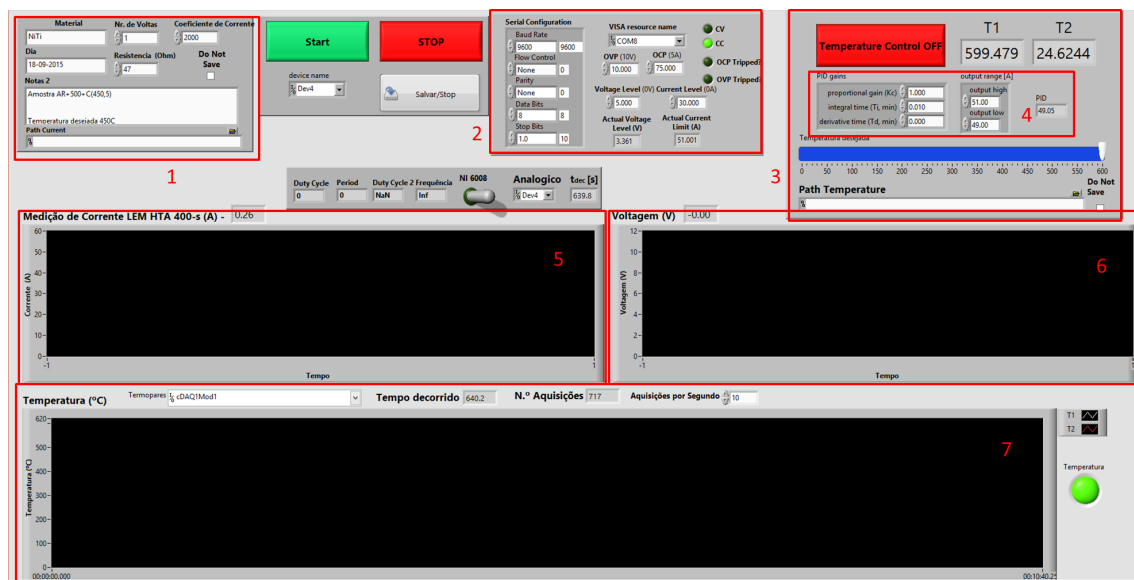


Figura A.4: Interface do sistema com o *software* LabView para o Processo 2

Legenda da Figura A.3

1. Definição da temperatura desejada.
2. Parâmetros da pinça amperimétrica para medição da corrente.

3. Descrição da amostra e ensaio
4. Variação da tensão aos terminais da amostra ao longo do tempo.
5. Variação da temperatura na secção de tratamento ao longo do tempo.

Legenda da Figura A.4

1. Descrição da amostra e parâmetros da pinça amperimétrica para medição da corrente.
2. Parâmetros de controlo da fonte de tensão.
3. Definição da temperatura desejada.
4. Controlo do controlador PID
5. Variação da corrente no circuito ao longo do tempo.
6. Variação da tensão aos terminais da amostra ao longo do tempo.
7. Variação da temperatura na secção de tratamento ao longo do tempo.

B

AMOSTRAS

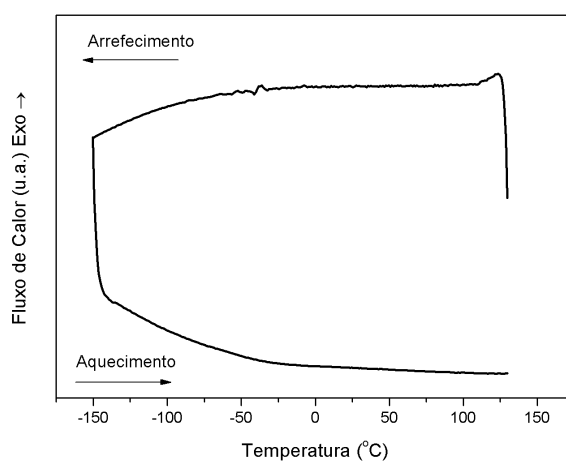
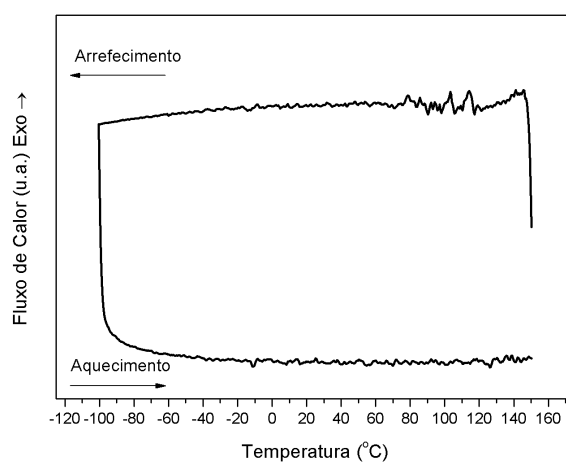
A Tabela B.1 apresenta as condições de todos os ensaios termo-mecânicos efetuados durante o trabalho desenvolvido. Os resultados da caracterização de algumas das amostras não são apresentados neste trabalho, tendo apenas sido utilizados para decidir quais utilizar no tratamento por efeito de Joule. A condição "O" refere-se ao material no estado **AR**.

Tabela B.1: Lista das amostras caracterizadas

Condição	S [min]	L [%]	E (T) [°C]	E (t) [min]	C (T) [°C]	C (t) [min]
A	60	-	-	-	350, 400, 450, 500, 600	1, 5, 10, 15
B	60	33	-	-	300, 350, 400, 450, 500, 600	5
C	60	33	450	30	300, 350, 400, 450, 500, 600	5
D	60	33	450	60	-	-
E	60	33	350	60		
F	15	-	-	-	-	-
G	-	-	350	30	-	-
H	-	-	350	60	-	-
I	-	-	450	30	300, 350, 400, 450	5
J	-	-	450	60	-	-
K	-	-	500	30	300, 350, 450	5
L	-	20	500	30	-	-
M	60	20	500	30	300, 350, 450	5
N	60	33	500	30	-	-
O	-	-	-	-	-	-

RESULTADOS

C.1 DSC

Figura C.1: Curvas do DSC efetuado à amostra **AR**.Figura C.2: Curvas do DSC efetuado à amostra **AR+S(950,60)+L(33)**.

C.2 Caracterização Mecânica

Tabela C.1: Valores de tensão crítica e variação de tensão do patamar, para 6 % de deformação, das amostras **AR+E(400,30)** e **AR+E(500,30)** e subsequentes tratamentos por efeito de Joule.

	AR+E(450,30)			AR+E(500,30)		
	C(300,350,5)	C(350,450,5)	-	C(300,350,5)	C(350,450,5)	-
σ_c [MPa]	147	215	285	180	89	156
$\Delta\sigma_c$	43	27	15	52	111	56

C.3 Difração de Raios-X

As Figuras C.3 e C.4 mostram, respetivamente, os difratogramas correspondentes à análise das amostras **AR+S(950,15)** e **AR+S(950,60)** por difração de raios-X, onde são identificados os picos de difração correspondentes às diferentes fases presentes. Observa-se na Figura C.4 a presença do pico referente à presença de Ni_3Ti , precipitado formado a alta temperatura nas ligas NiTi ricas em Ni, além do já esperado pico [110] da fase B2. Uma vez que não há evidência da presença deste precipitado na amostra **AR+S(950,15)**, leva a crer que terá ocorrido durante o tratamento térmico oxidação preferencial do Ti originando um enriquecimento em Ni na superfície do material, que terá deslocado a temperatura de solubilização dessa região para temperaturas superiores e propiciando a formação de Ni_3Ti à superfície.

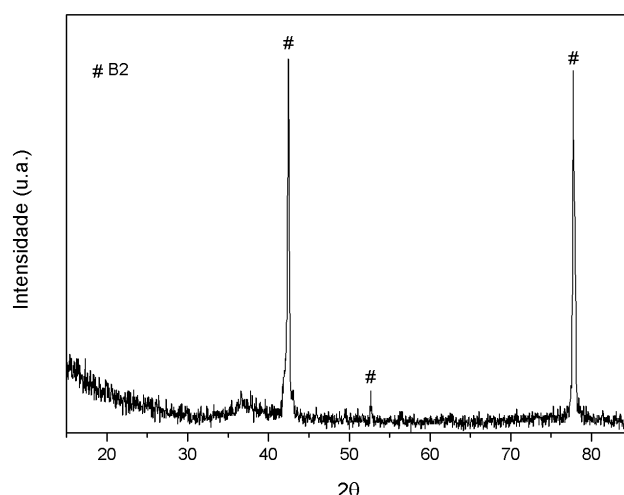


Figura C.3: Difratograma da amostra **AR+S(950,15)** efetuado a 25 °C.

A Figura C.5 apresenta os difratogramas, numa vista tridimensional, a diferentes temperaturas correspondentes ao aquecimento de uma amostra **AR** desde a temperatura ambiente até 440 °C onde se evidencia a evolução estrutural nesta gama de temperaturas. O pico corresponde à fase B19' apresenta-se inicialmente bastante espreado, confirmando o facto

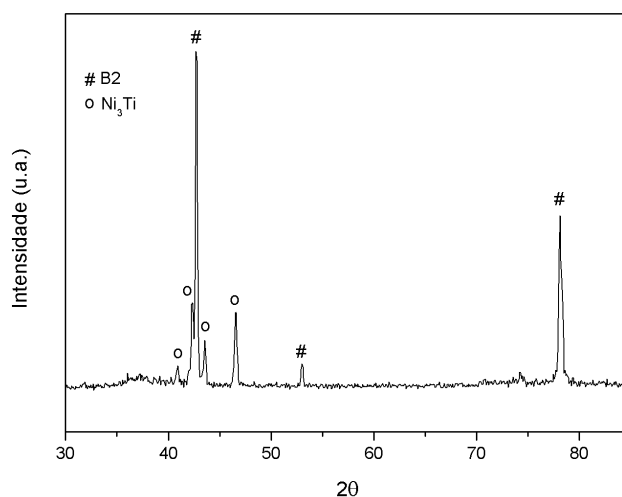


Figura C.4: Difratograma da amostra **AR+S(950,60)** efetuado a 25 °C.

de o material estar encruado. À medida que o aquecimento prossegue ocorre uma relaxação de tensões e rearranjo de defeitos diminuído o espriamento e viabilizando a austenite a partir de cerca de 250 °C, fase estável à temperatura ambiente pela especificação do fabricante.

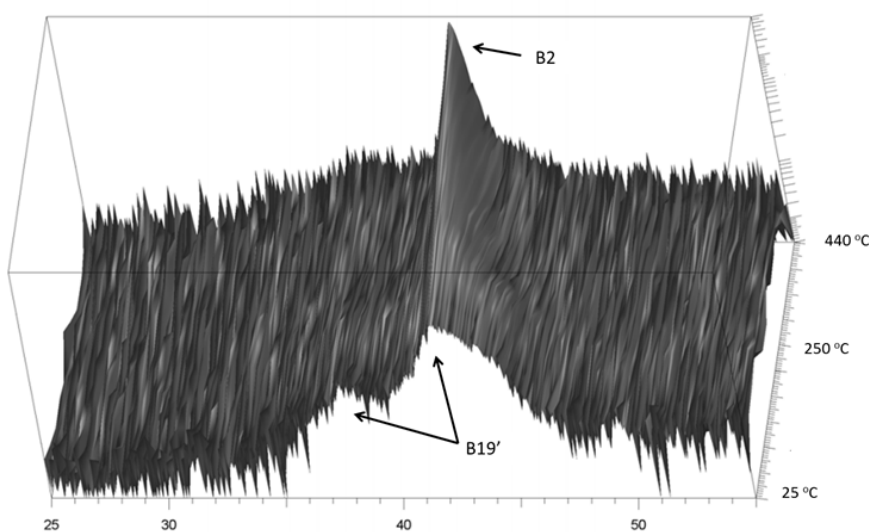


Figura C.5: Difratogramas em vista 3D do aquecimento da amostra **AR** de 25 a 440 °C.

A Figura C.6 mostra, numa vista tridimensional, os difratogramas correspondentes à análise por difração de raios-X da amostra **AR** previamente aquecida até 440 °C durante um período de 2,5 h (amostra representada na Figura C.5, numa gama de temperaturas entre 100 e -160 °C. Nesta evidencia-se o desdobramento do pico da austenite em dois picos de fase-R à medida que o arrefecimento prossegue. Mais tarde, durante o arrefecimento aparece um pico correspondente à fase B19'. Em aquecimento, observa-se exatamente o

inverso, ou seja, $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$. Além disso observa-se que há uma extensão da austenite até $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$, (embora menos intensa) em conformidade com os resultados de DSC obtidos para a amostra **AR+E(450,30)** (Figura 3.22).

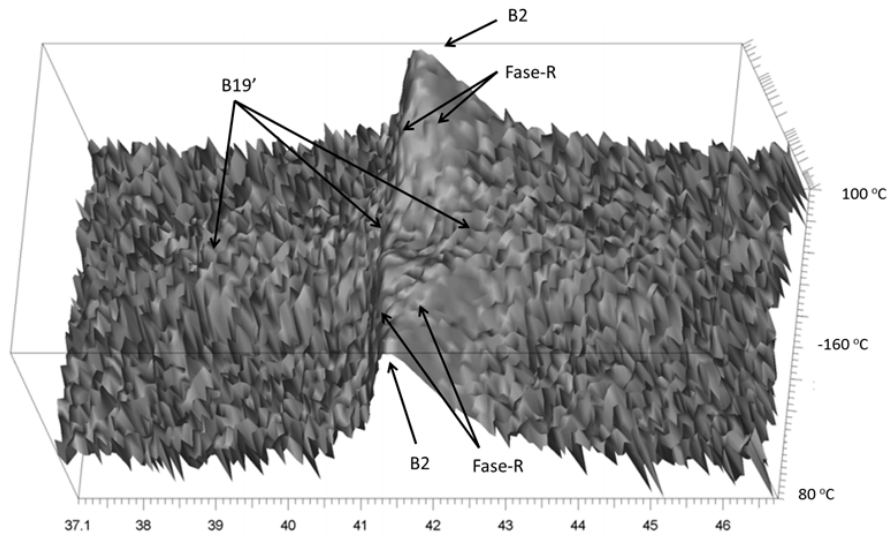


Figura C.6: Digratogramas em vista 3D do ciclo térmico de uma amostra **AR+E(440)**.

